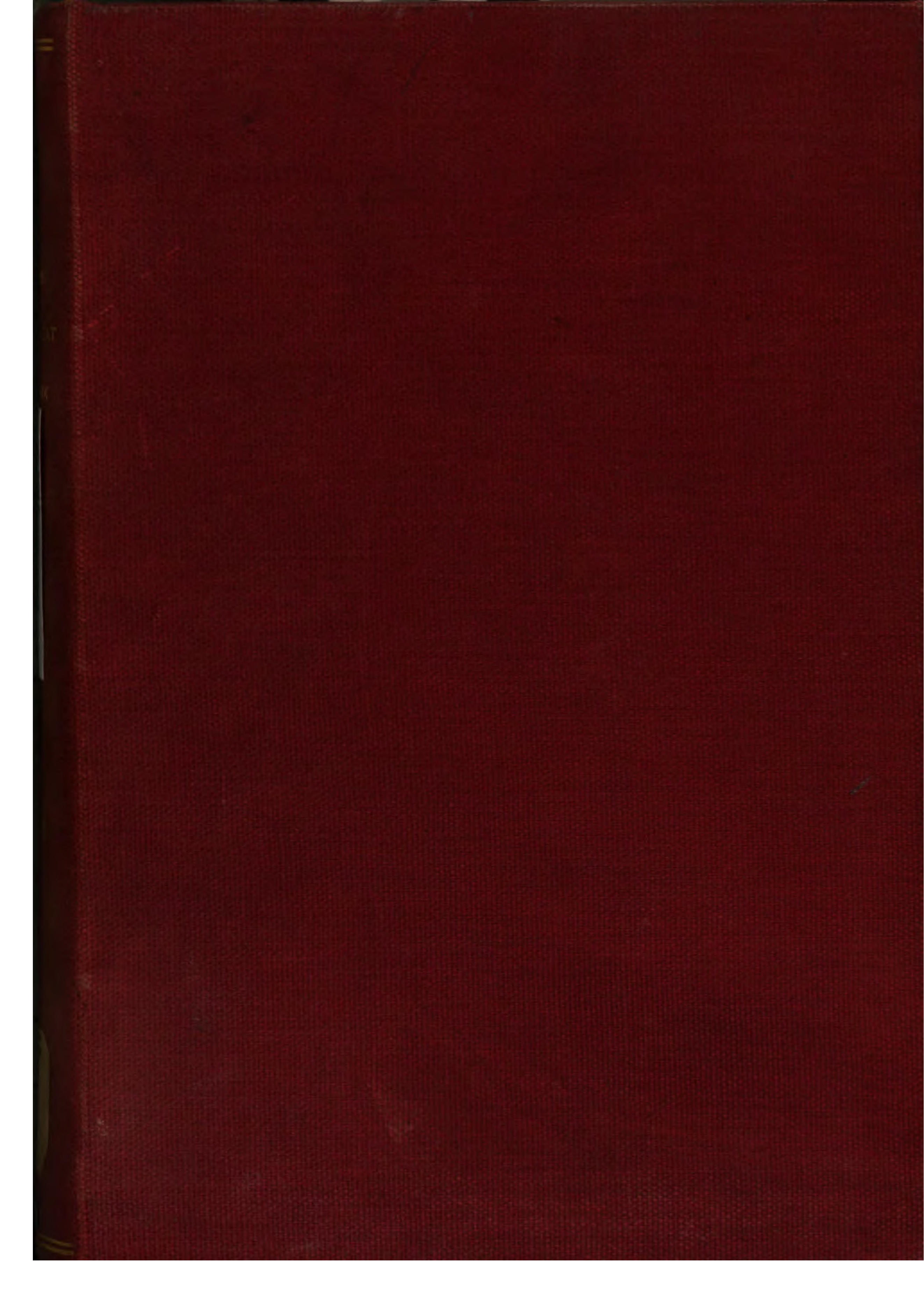
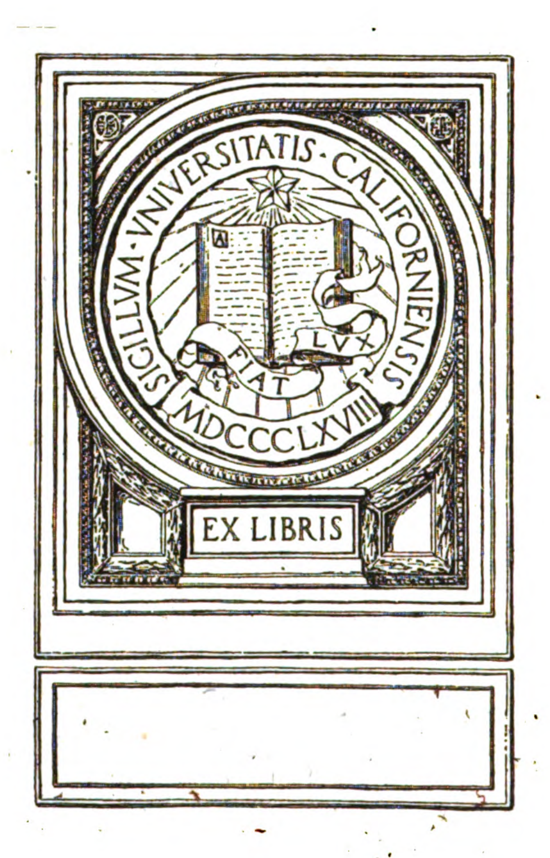
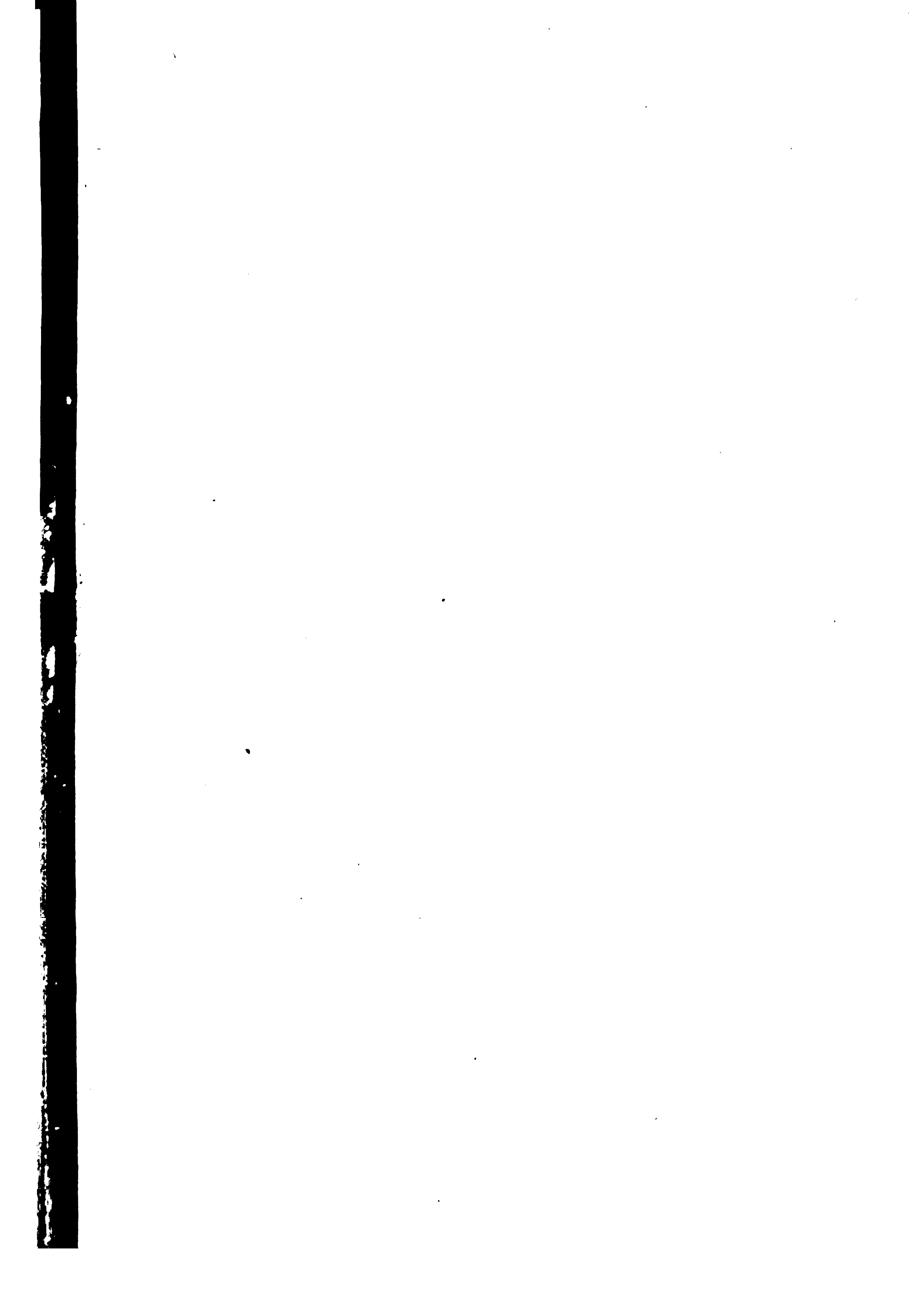
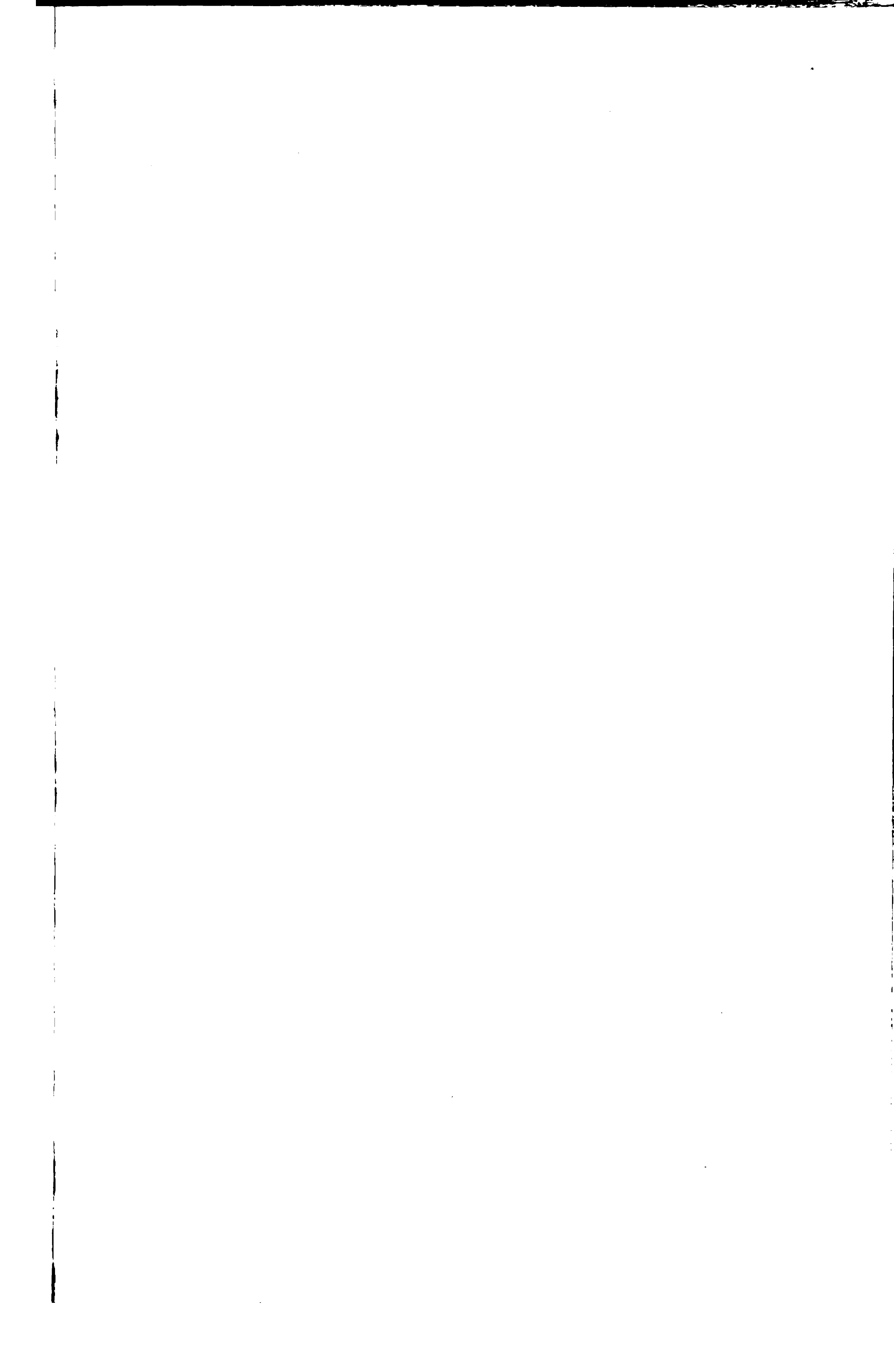



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS







Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Manchester), **F. Soddy** (Glasgow), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

Sir William Ramsay in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Aachen.

Zehnter Band — 1. Heft

No. 37

Ausgegeben am 8. Januar 1913.





LEIPZIG

VERLAG VON S. HIRZEL

1913

Manuskripte für das Jahrbuch sind an die Redaktion: Professor Dr. J. Stark in Aachen, Lüttichertsr. 189 zu senden.

Inhalt.

Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Manchester), **F. Soddy** (Glasgow), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

Sir William Ramsay in London

herausgegeben

von

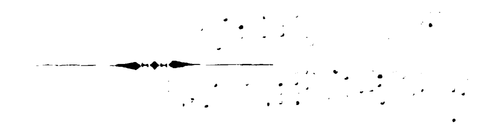
Johannes Stark

in Aachen.

Zehnter Band

1913

Mit 100 Figuren im Text und auf 7 Tafeln



LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1913

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Berichte.

Besprechungen.

Literatur der Elektronik.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

10. Band. Jahr 1913. Heft 1.

Originalabhandlungen.

Lang- und kurzwellige Absorptions- und Fluoreszenzbanden der Karbonylgruppe.

Von **M. Gelbke.**

Mit 14 Figuren.

I. Einleitung und Methoden.

1. Einleitung und Problemstellung.

Seit langer Zeit war eine große Anzahl aromatischer Verbindungen bekannt, die durch Lichtabsorption zu Fluoreszenz angeregt werden können. In einer Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Fluoreszenz glaubte dann R. Meyer [1]), das Fluoreszenzvermögen solcher Substanzen auf das Vorkommen gewisser Ringe in ihnen, z. B. des Pyronringes, zurückführen zu können. Der Nachweis der ultravioletten Fluoreszenz des Benzols durch J. Stark [2]) brachte dann allerdings die Erkenntnis, daß in allen fluoreszenzfähigen aromatischen Verbindungen die Vorbedingung und der Sitz der Fluoreszenz der Benzolkern ist. Immerhin wurde mit dieser Erkenntnis die Ansicht nicht ausgeschlossen, daß das Vorkommen der Fluoreszenz bei organischen Verbindungen an eine ringartige (zyklische) Konstitution geknüpft sei. Diese seit R. Meyers Untersuchungen sich mehr und mehr verbreitende Ansicht wurde insbesondere von H. Kauffmann [3]) zu begründen gesucht; dieser äußerte die Ansicht, daß „aliphatische Verbindungen nur wenig und äußerst selten fluoreszieren“ und „wird

1) R. Meyer, Zeitschr. phys. Chem. **24**, 468, 1897.

2) J. Stark, Phys. Zeitschr. 8, 81, 1907; J. Stark und R. Meyer, Phys. Zeitschr. 8, 250, 1907; J. Stark und W. Steubing, Phys. Zeitschr. **9**, 481, 661, 1908.

3) H. Kauffmann, Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution; Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, XI. Band, 1. u. 2. Heft, S. 4.

je bei Verbindungen mit offener Kette Fluoreszenz beobachtet, so ist diese ausnahmslos zweifelhafter Natur".

Nun schien H. Kauffmann wenigstens in einem Falle recht zu behalten. W. Wislicenus [1]) stellte nämlich den Äthylenzyanidmonoxaläthylester dar; dieser wird durch Sonnenlicht in alkoholischer Lösung zu ziemlich intensiver Fluoreszenz angeregt; er gab dieser Verbindung (β-(Keto)Form) die folgende Struktur:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH_2—CN \\ \quad\;\;\; | \\ NC \cdot CH \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5. \end{array}$$

Dabei diskutierte er auch folgende zyklische Formel:

$$\begin{array}{l} H_2C—C{=}NH \\ \qquad\qquad \searrow \\ \qquad\qquad\;\; \rangle O \\ \qquad\qquad \nearrow \\ NC—C{=}C—CO_2C_2H_5. \end{array}$$

Neuerdings hat Dieckmann [2]) experimentelle Beweise für den zyklischen Aufbau dieser Verbindung zu erbringen versucht. Er stellt folgende zwei ringförmige Formeln auf:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} HC{=}C—NH_2 \\ \;|\qquad\; \rangle O \\ NC—C{=}C—CO_2C_2H_5 \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} H_2C—C{=}NH \\ \quad|\qquad\; \rangle O \\ NC—C{=}C—CO_2C_2H_5. \end{array}$$

Freilich hatte bereits früher W. N. Hartley [3]) mitgeteilt, daß einige niedere Alkohole, Eisessig und Glyzerin durch ultraviolettes Licht zu Fluoreszenz angeregt werden können. Indes konnten H. E. Armstrong [4]), J. Stark und W. Steubing [5]), welche diese Beobachtungen wiederholten, Hartleys positive Angaben über Fluoreszenz jener aliphatischen Verbindungen nicht bestätigen.

Auf der anderen Seite hatte J. Stark [6]) bereits in seiner ersten Mitteilung über die Benzolfluoreszenz, ausgehend von theoretischen Überlegungen, die Behauptung aufgestellt, daß die Vorbedingung für die Fluoreszenz einer Substanz darin besteht, daß von ihr Licht in einer nach längeren Wellen laufenden Bande absorbiert

---

1) W. Wislicenus, Ber. **41**, 3759, 3764, 1908; **43**, 232, 1910.

2) W. Dieckmann, Ber. **44**, 983, 1911.

3) W. N. Hartley, Proc. Chem. Soc. S. 188—189, 1892; Journ. Chem. Soc. **63**, 243, 1903; Ber. **27** (4), 20, 1894.

4) H. E. Armstrong, Proc. Chem. Soc. S. 143, 189, 194, 1892; ebenda S. 52, 55, 63, 206, 1893; Ber. **27** (4), 21—22, 1894.

5) J. Stark und W. Steubing, Phys. Zeitschr **9**, 669, 1908.

6) J. Stark, Phys. Zeitschr. **8**, 81, 1907.

werde. Hieraus ergab sich die Folgerung, daß auch aliphatische organische Verbindungen Fluoreszenz zeigen, sofern sie nur kurzwellige (nach längeren Wellen abschattierte) Absorptionsbanden besitzen und sofern in diesen intensives Licht zur Absorption gebracht wird.

J. Stark und W. Steubing[1]) untersuchten unter diesem Gesichtspunkte mehrere aliphatische Verbindungen und fanden bei Benützung einer intensiven ultravioletten Lichtquelle, daß insbesondere Azeton und Diazetyl zu sichtbarer Fluoreszenz angeregt werden können. Indes beobachteten sie diese lediglich mit dem Auge, zerlegten sie nicht spektral und konnten sie nicht in Zusammenhang mit dem für diese Substanzen charakteristischen Absorptionsspektrum bringen. Es konnten darum Zweifel gegen die Beweiskraft dieser Beobachtungen erhoben, insbesondere konnte gefragt werden, ob die beobachtete Fluoreszenz nicht von Verunreinigungen der untersuchten Substanzen herrührte.

Da einerseits diese Untersuchungen eine Widerlegung der Behauptung bedeuteten, daß zyklische Konstitution eine notwendige Bedingung für die Fluoreszenz organischer Verbindungen sei, da andrerseits ein derartiger Zusammenhang als Mittel für die Konstitutionsbestimmung wertvoll gewesen wäre, so lag die Notwendigkeit vor, neue eingehende, vor allem spektrographische Untersuchungen über eine Fluoreszenz aliphatischer Verbindungen anzustellen.

Hiermit war der vorliegenden Untersuchung eine erste Aufgabe gestellt; als zweite lag die Prüfung einer Folgerung der Starkschen Theorie[2]) des Bandenspektrums nahe. Nach dieser lassen sich zwei Gruppen von Absorptionsbanden unterscheiden. Die sogenannten kurzwelligen Banden sind dadurch charakterisiert, daß in ihnen im allgemeinen die Intensität von kürzeren nach längeren Wellen zu abnimmt, und daß Lichtabsorption Fluoreszenz in ihnen und eventuell den lichtelektrischen Effekt zur Folge hat. Die anderen, die langwelligen Banden fallen hinsichtlich der Intensität von längeren nach kürzeren Wellen zu ab, Lichtabsorption in ihnen hat im allgemeinen keine Fluoreszenz zur Folge. Mit den langwelligen Banden sollen kurzwellige in der

---

1) J. Stark und W. Steubing, Phys. Zeitschr. 9, 668, 1908.

2) J. Stark, Die elektrischen Quanten (Prinzipien der Atomdynamik I. Teil), S. 55—68; S. Hirzel, Leipzig 1910; Die elementare Strahlung (Prinzipien der Atomdynamik, II. Teil), S. 102—127 und 195—233; S. Hirzel, Leipzig 1911; dieses Jahrbuch 5, 124, 1908; 6, 12, 1909; 9, 23, 1912; Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 515, 1911; Ann. d. Phys. 14, 525, 1904; Phys. Zeitschr. 7, 355, 1906; 8, 81, 1907; 9, 85, 356, 889, 1908; J. Stark und W. Steubing, Phys. Zeitschr. 9, 481, 661, 1908; J. Stark und W. Steubing, Ann. d. Phys. 29, 316, 1909.

Weise gekoppelt sein, daß Lichtabsorption in diesen, Fluoreszenz nicht bloß in diesen, sondern auch in jenen zur Folge hat. Außerdem hat die Erfahrung in den bis jetzt untersuchten Fällen dieser zwei Typen von Absorptionsbanden gelehrt, daß die Absorption in den kurzwelligen Banden im allgemeinen sehr viel intensiver ist als in den mit ihnen gekoppelten langwelligen Banden.

Drittens stellte sich die vorliegende Arbeit die Aufgabe, Material über den Einfluß benachbarter Atome oder Radikale auf die spektrale Lage der Absorptionsbanden des Chromophors der untersuchten aliphatischen Verbindungen beizubringen. Für die Absorptions- und Fluoreszenzspektren aromatischer Verbindungen liegen in dieser Hinsicht bereits ausgedehnte Untersuchungen vor [1]).

2. Methoden.

a) Substanzen, Gefäße.

Die zu den Untersuchungen benutzten Präparate wurden teils von C. A. F. Kahlbaum-Berlin, teils von Theodor Schuchardt-Görlitz im reinsten Zustande, in welchem sie im Handel zu haben waren, bezogen. Dimethylfulven hatte Herr Prof. J. Thiele-Straßburg, Äthylenzyanidmonoxalester Herr Prof. W. Wislicenus-Tübingen Herrn Prof. J. Stark für die vorliegende Untersuchung zur Verfügung gestellt.

Als Lösungsmittel wurde Äthylalkohol (Kahlbaum) 99,8 Proz. Tr. angewandt, dessen Durchlässigkeit bei 15 mm Schichtdicke bis 2100 Å.-E. reichte.

Versuchshalber wurde bei einigen Substanzen auch das aus Propyljodid hergestellte synthetische *n*-Hexan (Kahlbaum) und destilliertes Wasser als Lösungsmittel benutzt, aber im Laufe der Untersuchungen von diesen Lösungsmitteln Abstand genommen, da sich darin nur einige Verbindungen lösten. Einige Substanzen, wie das Diazetyl und Dimethylfulven, wurden auch in Dampfform untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Beobachtungen folgendermaßen angestellt. Ein zylindrisches Gefäß aus Quarzglas von 15 mm Durchmesser und 38 mm Länge wurde durch ein enges seitliches Rohr evakuiert; nach erfolgter Evakuation wurde der Hahn im seitlichen Rohr geschlossen und dessen Ende in die oben-

1) H. Ley, Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig 1911. W. N. Hartley, The absorption spectra of the vapours of benzene and its homologues; London 1911; S. Smiles, Relations between chemical constitution and physical properties; London 1910; F. Henrich, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie. Braunschweig 1908.

erwähnten Substanzen eingetaucht. Bei vorsichtigem Öffnen des Hahns stieg die Flüssigkeit in das Gefäß; nachdem zirka 1—2 cm³ Substanz in das Gefäß getreten waren, wurde der Hahn geschlossen und die Substanz auf ihr Absorptions- und Fluoreszenzvermögen untersucht. Dabei ist auf folgende zwei Punkte zu achten: erstens ist vor jeder Füllung des Quarzgefäßes mit einer zu untersuchenden Flüssigkeit das Absorptionsvermögen des Quarzgefäßes selbst, sowohl dem Quer- als auch dem Längsschnitt nach, zu prüfen. Denn im Laufe der Beobachtungen hat es sich herausgestellt, daß das benutzte Quarzgefäß wider Erwarten im Ultraviolett stark absorbierte; je nach Herkunft und Fabrikation variiert nämlich die Durchlässigkeit der aus geschmolzenem Quarz hergestellten Gefäße innerhalb nicht zu vernachlässigender Grenzen; bei Nichtbeachtung dieses Umstandes können die erhaltenen Resultate zu irrigen Ergebnissen führen. Zweitens ist darauf zu achten, daß ein Teil der inneren Wände des Gefäßes nicht mit Flüssigkeit benetzt wird, sonst macht die an den Wänden haftende Flüssigkeitsschicht Absorptions- oder Fluoreszenzbeobachtungen in Dampfform unmöglich.

Da die Ausdehnung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren bei Beobachtungen an dem gesättigten Dampf vom Druck und dieser wieder von der Temperatur abhängig ist, so ist es Sache des Experimentes, die geeignetsten Bedingungen ausfindig zu machen, um dieselben lang- wie kurzwelligen Banden im Dampfzustand zu erhalten, wie man sie in Lösung beobachtet. So konnte ich mich überzeugen, daß das Dimethylfulven in Dampfform bei bestimmtem Druck dieselben kurz- und langwelligen Banden besitzt, wie in Hexanlösung.

Zu Beginn der okularen Fluoreszenzbeobachtungen wurde ein aus geschmolzenem Quarz angefertigtes Reagenzgläschen von zirka 5 cm Länge und 5 cm³ Inhalt benutzt, das an je zwei Seiten derart abgeflacht war, daß die zwei Ebenen miteinander einen Winkel von 90° bildeten. Da sich diese Vorrichtung bei den photographischen Aufnahmen als unzweckmäßig erwies wegen der Mühe bei genauer Einstellung auf den Fluoreszenzlichtkegel, so wurde in der Folge ein aus Quarzplatten (Bergkristall) mittels Syndetikon gekitteter Trog von 3 cm Höhe und $1{,}5 \times 1{,}5$ cm² Querschnitt benutzt. Er bewährte sich während der Untersuchungen sehr gut. Dabei ist noch in Betracht zu ziehen, daß Bergkristall für das ultraviolette Spektralgebiet eine größere Durchlässigkeit besitzt, als Quarzglas.

b) Lichtquellen.

Eine große Rolle spielt für die Fluoreszenzerregung die Wahl der Lichtquelle. Dabei handelt es sich gar nicht, wie H. Kauffmann meint,

„um die Verwendung extrem kräftiger Lichtquellen, die den meisten Stoffen noch eine Fluoreszenz entlocken“, sondern lediglich darum, daß man eine dem Absorptionsspektrum entsprechende Lichtquelle wählt. So z. B. besitzt der schon im zerstreuten Tageslicht blauviolett fluoreszierende Äthylenzyanidmonoxalester nur eine relativ schwache Fluoreszenz bei Anregung mittels starker ultravioletter Lichtquellen, z. B. mittels der Quarzquecksilberlampe und des Aluminiumfunkens. Dasselbe zeigte sich bei der Erregung sichtbarer Fluoreszenz der untersuchten Ketone, die wohl durch den Kohlenlichtbogen und Eisen-Wolframfunken zu ziemlich intensiver sichtbarer Fluoreszenz angeregt werden konnten, nicht aber durch den Aluminiumfunken oder die Quecksilberlampe.

Die verwendete Quecksilberlampe (Heraeus-Hanau a. M.), welche zu orientierenden Versuchen als Lichtquelle diente, wurde mit 110 Volt bei 3—3,5 Amp. Maximalbelastung betrieben.

Der Aluminiumfunke wurde hergestellt zwischen zwei bis auf etwa 0,5 cm Abstand einander gegenüberstehenden dicken, zugespitzten Aluminiumstiften; parallel zur Funkenstrecke waren 2—3 große Leidener Flaschen geschaltet; als Induktorium wurde ein Instrument benutzt, das für große sekundäre Stromstärke gebaut ist; es wurde mit 30 bis 40 Volt Gleichstrom und Turbinenunterbrecher bei 10—14 Amp. Belastung betrieben.

Später wurden als Lichtquellen ausschließlich der Eisen-, der Eisen-Wolframfunke (eine 86 proz. Wolframlegierung) und der Kohlelichtbogen benutzt. Obwohl alle drei Arten von Lichtquellen eine sichtbare Fluoreszenz hervorbrachten, so wurde der Kohlelichtbogen nur für okulare Fluoreszenzbeobachtungen angewandt. Er eignet sich nämlich als Lichtquelle für photographische Fluoreszenzaufnahmen deshalb nicht, weil das spektral kontinuierliche Licht von den glühenden Kohlepolen infolge Zerstreuung, wenn auch in geringer Intensität, auf die Platte gelangt und sich dann in störender Weise über die ebenfalls kontinuierlichen Fluoreszenzbanden lagern kann.

Deshalb wurde für die spektrographischen Beobachtungen der sowohl im Sichtbaren als im Ultraviolett gleichmäßig intensive Eisen-Wolframfunke angewandt; er lieferte auf der photographischen Platte ein leicht identifizierbares diskontinuierliches Linienspektrum des Eisens und Wolframs, das unschwer von den kontinuierlichen Fluoreszenzbanden unterschieden werden konnte. Die sichtbare Fluoreszenz war hierbei ebenso deutlich wahrnehmbar, wie bei der Anwendung des Kohlelichtbogens. Der Eisen-Wolframfunke wurde analog dem Aluminiumfunken erzeugt.

In anderen Fällen ist es angebracht, bei Fluoreszenzbeobachtungen die Funken verschiedener Metalle, sei es in reinem oder legiertem Zustande, anzuwenden und es ist dann Sache des Probierens, die zweckmäßigste Lichtquelle aufzusuchen.

c) Optische Methoden, Spektrograph.

Die Lichtquelle war in einem von innen mit Asbest ausgekleideten Holzgehäuse, das mit Teer schwarz angestrichen war, aufgestellt; an demselben war eine Tür angebracht, um die Elektrodenabstände der Lichtquelle je nach Bedarf regulieren zu könnnen; desgleichen war am Gehäuse eine mit verschiedenen kreisförmigen Öffnungen angebrachte runde Messingplatte befestigt, die man um ihre Achse drehen konnte. Das durch eine dieser Kreisöffnungen austretende Lichtbündel wurde mit einer Quarzlinse (20 cm Brennweite für gelbes Licht, 4 cm lineare Öffnung) so in den Trog zur Konvergenz gebracht, daß das Bild des Funkens für die fluoreszenzerregenden Strahlen einige Millimeter hinter der Quarzwand in der zu untersuchenden Substanz lag. Die Fluoreszenz wurde von der Seite her beobachtet, so daß die Sehrichtung senkrecht zur Achse des Lichtkegels stand.

Um zu entscheiden, ob wirkliche Fluoreszenz infolge von Absorption ultravioletter Strahlen vorlag, wurde zwischen Trog und Kondensor eine das Ultraviolett absorbierende dicke Glasplatte abwechselnd vor- und weggeschoben. War Fluoreszenz vorhanden, so verschwand beim Vorschieben der Glasplatte das sammetartige, gefärbte Fluoreszenzlicht; änderte sich dagegen beim Vor- oder Zurückschieben der Glasplatte die Helligkeit in der Lösung nicht, so wurde dies als ein Zeichen dafür angesehen, daß das von der Lösung ausgesandte Licht von der Zerstreuung sichtbaren Lichtes, nicht aber von Fluoreszenz infolge von Absorption ultravioletten Lichtes herrührte.

Desgleichen wurde zur Unterscheidung der Fluoreszenz von der Lichtdiffusion der Strahlenkegel durch ein Nicolsches Prisma beobachtet. Wenn beim Drehen des Nicols Helligkeitsmaxima und -minima auftraten, so lag Zerstreuung vor, im anderen Falle Fluoreszenz. Wenn der Kohlelichtbogen als Lichtquelle angewandt wurde, traten mehr oder weniger ausgeprägt Helligkeitsmaxima oder -minima auf, da der Lichtbogen viel sichtbares Licht enthält; in diesem Falle wurde der Nicol auf ein Helligkeitsminimum eingestellt; war dann Fluoreszenz vorhanden, so war der Strahlenkegel, je nach der Fluoreszenzintensität der untersuchten Substanz, schwach, aber deutlich gefärbt — ein Zeichen dafür, daß Fluoreszenzlicht vorlag.

Die weit beste und zuverlässigste Methode zum Nachweis der Fluoreszenz ist ihre spektrographische Untersuchung. Denn sie liefert die für eine Substanz charakteristischen Fluoreszenzbanden; diese sind im Spektrum des erregenden Lichtes nicht vorhanden, können also nicht durch Zerstreuung aus diesem kommen.

Zur Aufnahme der Absorptions- und Fluoreszenzspektra wurde ein Flußspatspektrograph verwendet, der nach den Angaben von Herrn Prof. J. Stark und Herrn Priv.-Doz. W. Steubing in der mechanischen Werkstatt des Aachener Physikalischen Instituts gebaut worden war. Der Spektrograph besitzt als Kollimator- und Kameraobjektiv je eine einfache Flußspatlinse von 2 cm linearer Öffnung und 20 cm Brennweite für gelbes Licht, dazu ein vorzügliches Flußspatprisma von 60° brechendem Winkel und 3 cm Höhe. Wegen der Dispersion des Kameraobjektivs ist die Bildebene der Kamera stark geneigt zur Ob-

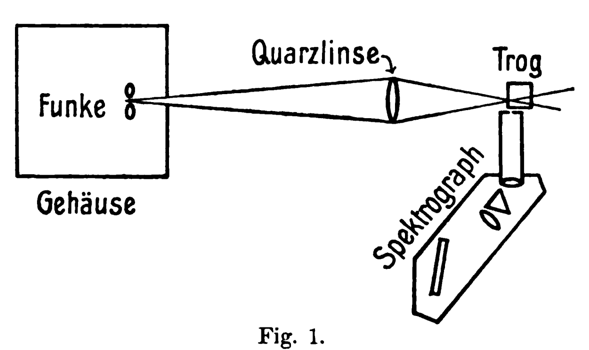


Fig. 1.

jektivachse; die Einstellung der Objektive, des Prismas und der Kamera ist so gewählt, daß das Spektrum von λ 6000—1850 Å.-E. hinreichend scharf gezeichnet wird. Für die Aufnahmen kontinuierlicher Fluoreszenzbanden ist es im Interesse großer photographischer Intensität erwünscht, daß die Dispersion des Spektrographs klein ist; sie beträgt bei λ 5000 Å. 30 Å., bei λ 3000 Å. 10 Å., bei λ 2000 Å. 5 Å. auf 0,1 mm.

Der Spektrograph wurde, wie es Fig. 1 zeigt, bei Fluoreszenzaufnahmen so aufgestellt, daß der Spalt unmittelbar vor der Wand des Quarzgefäßes stand und die Achse des Fluoreszenzkegels dicht daran auf der Höhe der Spaltmitte sich befand. Die Expositionsdauer betrug durchschnittlich $1\frac{1}{2}$ Stunden.

Unmittelbar nach Aufnahme eines Fluoreszenzspektrums wurde das *Hg*-Spektrum der Quarzquecksilberlampe auf die Platte geworfen;

es sollte nämlich als Vergleichsspektrum bei der Ausmessung der Fluoreszenzbanden dienen.

Die photographischen Platten wurden mit Rodinal (1 : 10) unter Hinzufügung einiger Tropfen Bromkali entwickelt.

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren wurde die Lichtquelle in der Achse des Kollimatorrohres in passender Entfernung aufgestellt; mittels einer Uranglasplatte in der Kamera bei geeigneter Spaltbreite wurde das Spektrum des Eisen-Wolframfunkens zunächst eingestellt und hierauf wurde der Absorptionstrog zwischen Spalt und Trog gesetzt und die Uranglasplatte durch eine photographische Platte („Agfa", extra rapid) ersetzt. Die Belichtungsdauer variierte je nach der Konzentration. Es wurde mit größter Konzentration begonnen und verdünnt, bis das ganze Spektrum auf der Platte erschien.

II. Absorptionsbanden.

1. Allgemeines über Absorptionsbanden. Charakteristik von Absorptionsbanden.

Setzt sich eine Absorptionsbande aus scharfen Linien zusammen, so macht die Definition ihrer spektralen Lage keine Schwierigkeit; es werden nämlich die Wellenlängen der einzelnen Linien der Bande angegeben. Stellt sie indes einen kontinuierlichen Bezirk im Spektrum dar, so ist die Definition ihrer spektralen Lage weniger einfach. Wie es bisher bereits häufig geschehen ist, wird zu diesem Zweck zunächst die Wellenlänge des Maximums der Absorption in der Bande angegeben. Doch würde diese Charakteristik nicht genügen; es ist noch die spektrale Ausdehnung und die Stärke der Absorption in den verschiedenen Teilen der Bande zu beschreiben. Dies kann in folgender Weise geschehen. Von einer Lichtquelle, welche ein ausgedehntes linienreiches Spektrum von gleichmäßiger Intensität liefert, gehe ein Lichtbündel durch eine Schicht der zu untersuchenden Substanz in einen geeigneten Spektrographen; es wird die Expositionsdauer so groß gewählt, daß in dem untersuchten Teil des Spektrums die Belichtung der photographischen Platte normal wird. Da wo im Spektrum die Substanz bei der gewählten Schichtdicke eine beträchtliche Absorption besitzt, tritt dann auf der Platte Unterbelichtung ein, oder überhaupt keine merkbare Belichtung. Es wird nun die Lage derjenigen Punkte im Spektrum („Grenzpunkte") bestimmt, in denen der Übergang von Normal- zu Unterbelichtung erfolgt; diesen Grenzpunkten werden die verwendeten Konzentrationen der absorbierenden Substanz zugeordnet. Sodann

werden für eine Reihe anderer Konzentrationen bei derselben Schichtdicke die zugehörigen Grenzpunkte bestimmt. Diese Grenzpunkte werden in der Weise in ein Koordinatensystem eingetragen, daß als ihre Abszisse die Wellenlänge λ oder auch die Wellenzahl $\left(\frac{1}{\lambda}\right)$, als ihre Ordinate die Konzentration oder besser die Zahl der absorbierenden Moleküle oder Atomgruppen in der Volumeneinheit gewählt wird. Durch graphische Interpolation zwischen den so gelegten Grenzpunkten erhält man dann Kurven („Grenzkurven"), welche in der Molekülzahl-Wellenlänge-Ebene das über ihnen liegende Gebiet der Absorption von dem unter ihnen liegenden Gebiet der Durchlässigkeit trennen. Diese Absorptionsgrenzkurven können zur genaueren Charakteristik der kontinuierlichen Absorptionsbanden dienen; ja können, wie es bis jetzt bereits ziemlich allgemein geschehen ist, selbst als Absorptionsbanden bezeichnet werden.

Es liegt auf der Hand, daß die vorstehende Methode der Beschreibung von Absorptionsbanden nur angenähert quantitativ ist. Weil nämlich das Gebiet der Normalbelichtung einer photographischen Platte trotz seiner geringen Größe eine gewisse Ausdehnung besitzt, so kann von Aufnahme zu Aufnahme die Schwärzung im nicht absorbierten Teil des Spektrums etwas schwanken; auch unterliegt die Wahl des Grenzpunktes einer gewissen Willkür. Trotzdem liefert diese Methode bei kleiner Dispersion des verwendeten Spektrographen und bei steilem Anstieg der Grenzkurve gute Resultate und reicht in vielen Fällen für die Zwecke des Chemikers aus. Eine quantitative Ausgestaltung der Methode auf Grund von Schwärzungsmessungen ist natürlich leicht möglich.

Es ist vielleicht noch ein Wort zu verlieren über die Berechnung der spezifischen Molekülzahl. Es sei s das spez. Gewicht der absorbierenden Substanz z. B. $s = \frac{\text{gelöstes Gewicht}}{\text{Lösungsvolumen}}$, m sei das relative Molekulargewicht ($H = 1$) des absorbierenden Moleküls, dann ist die spez. Molekülzahl $n\frac{s}{m}$. Der Proportionalitätsfaktor n läßt sich aus dem absoluten Molekulargewicht[1] $m_a = m\ 1{,}6 \times 10^{-24}$ g berechnen. Im nachstehenden ist, um bequeme Zahlen zu erhalten, $\frac{s}{m}$ mit 100 multipliziert worden, der Proportionalitätsfaktor hat darum den Wert $6{,}4 \cdot 10^{21}$ cm^{-}

1) Berechnet nach dem zurzeit als genauest angenommenen Wert des elektrischen Elementarquantums $e = 4{,}7 \,.\, 10^{-10}$ stat. Einh.

b) Chromophor und Zentren von Absorptionsbanden.

Schon seit längerer Zeit hat man in der Chemie erkannt, daß die Träger der Farbe oder Absorptionsbanden der organischen Substanzen gewisse Atomgruppen sind, welche im Molekül zwischen andere Gruppen eingebaut sind, und hat darum diese Gruppen Chromophore [1]) genannt. Stark [2]) ist in seiner Theorie der chemischen Valenz und des Bandenspektrums noch weiter gegangen und hat innerhalb des Chromophors wieder bestimmte Valenzelektronen eines Atoms als Zentren der Schwingungen erklärt, in welchen Licht absorbiert wird.

So gilt als Chromophor die Karbonylgruppe. Man schließt dies daraus, daß zahlreiche Kohlenwasserstoffe, welche gelb sind, also im Violett eine Absorptionsbande besitzen, als gleichartigen Bestandteil ihrer Konstitution eine Karbonylgruppe enthalten, z. B. Diazetyl, Phoron, Monochlorazeton. Innerhalb der Karbonylgruppe spricht nun Stark [3]) als Zentren ihrer ersten ultravioletten Absorptionsbanden die Valenzelektronen des Sauerstoffatoms an. Und zwar hängt nach seiner Theorie die spektrale Lage der Banden ab von dem Maß der Sättigung; je mehr die Valenzelektronen des Sauerstoffatoms gesättigt, je näher sie also positiven Sphären des Kohlenstoffatoms gerückt sind und je größer die bei ihrer totalen Abtrennung umzusetzende Valenzenergie ist, desto weiter erscheinen die Banden nach kurzen Wellenlängen verschoben. Und je geringer die Sättigung ist, oder mit andern Worten, je schwächer ihre Bindung ist, je weiter also die Sauerstoffelektronen von positiven Sphären fortgerückt sind, desto weiter sind ihre Banden nach langen Wellen verschoben.

Nach dieser Auffassung sind die Absorptionsbanden der Karbonylgruppe nichts Charakteristisches für das Sauerstoffatom an sich, auch nicht für die Karbonylgruppe an sich, sondern sie charakterisieren die Bindung der Sauerstoffelektronen an ein Kohlenstoffatom bei einer gleichzeitigen Bindung dieses Atoms an andere Atome. Indem eine Änderung dieser Bindung eine Änderung in dem Maß der Sättigung der Sauerstoffelektronen zur Folge hat, zieht sie auch eine Änderung in dem Charakter der Absorptionsbanden nach sich. Nehmen wir darum die Karbonylgruppe aus ihrer Bindung heraus, so daß sie das Kohlenoxyd-

---

1) Vergl. H. Ley, Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, S. 19, Leipzig 1911.

2) J. Stark, dieses Jahrb. 5, 124, 1908.

3) J. Stark, dieses Jahrb. 9, 23, 1912.

molekül wird, dann wandern die Banden der Sauerstoffelektronen in ein andres Gebiet des Spektrums. In der Tat liegt die erste kurzwellige Bande des Kohlenoxyds unterhalb λ 200 $\mu\mu$, während das Maximum der ersten langwelligen Bande der Karbonylgruppe im Azeton bei λ 270 $\mu\mu$ liegt.

Ebenso muß aus dieser Lage die dem Azeton eigentümliche Bande verschwinden, wenn das Sauerstoffatom aus dem Azetonmolekül fortgenommen und durch zwei Chloratome oder durch die Oximgruppe (*NOH*) ersetzt wird. Die Absorptionsgrenzkurven des Azetons, Azetoxims und Chlorazetols in Fig. 2 lassen dies deutlich erkennen.

Daß die Absorptionsbanden eines Chromophors durch benachbarte Gruppen desselben Moleküls beeinflußt werden können, ist eine lange

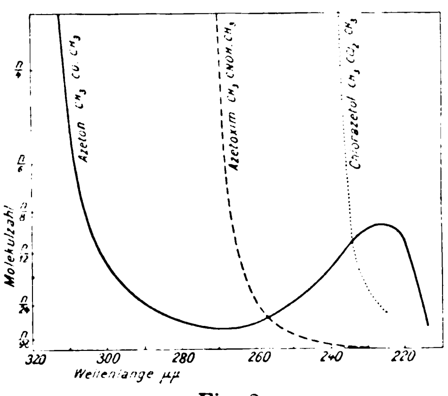


Fig. 2.

bekannte Tatsache. Wie diese Beeinflussung (Nähewirkung) auf Grund der von ihm aufgestellten Valenzhypothese zu deuten ist, hat **Stark** in seinem Buch über „Die elementare Strahlung“, S. 128 (S. Hirzel, Leipzig 1911) dargestellt. In der vorliegenden Untersuchung wird neues Material über dieses Problem beigebracht. Bevor indes dies geschieht, seien die verschiedenen Änderungen allgemein charakterisiert, welche eine Absorptionsbande eines Chromophors durch die Nähewirkung einer anderen Gruppe erfahren kann.

Wichtig ist zunächst die Verschiebung einer Absorptionsbande. Sie ist zu messen an der Verschiebung des Maximums der Absorptionsbande.

Weiter kann eine Absorptionsbande durch die Nähewirkung eine Verstärkung erfahren; diese besteht darin, daß sowohl die Ordinate

des Maximums wie diejenige benachbarter Wellenlängen relativ zu den homologen Größen in der Vergleichsbande verkleinert werden. Durch die Verstärkung wird also die Grenzkurve nach der Abszissenachse zu gesenkt.

Endlich kann die Nähewirkung einer Gruppe die Absorptionsbande eines Chromophors verbreitern und dadurch Maxima in der Grenzkurve verringern oder verwischen; die Verbreiterung kann nach den zwei Seiten einer Bande erfolgen.

Im allgemeinen wird sich die Nähewirkung einer Gruppe auf einen Chromophor aus diesen drei Teilwirkungen in der Weise zusammensetzen, daß die eine die anderen mehr oder weniger überwiegt.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, einige Worte über die Ausdehnung des Bandenspektrums eines Chromophors oder bestimmter Valenzelektronen in ihm zu verlieren. Man darf natürlich nicht annehmen, daß ein Bandenspektrum nur innerhalb des der Beobachtung zugänglichen Gebiets des Lichtspektrums verläuft; es wird sich vielmehr im allgemeinen darüber hinaus in das schwer zugängliche ultraviolette Gebiet erstrecken. Auch muß man in der Zuordnung weiter im Ultraviolett folgender Banden zu bestimmten Atomgruppen vorsichtig sein. Denn wie Stark[1]) dargelegt hat und wie ja auch die Erfahrung bestätigt, besitzen alle Valenzelektronen, auch die gut gesättigten, ultraviolette Banden; die in der Chemie als Chromophore bezeichneten Atomgruppen sind lediglich dadurch ausgezeichnet, daß ihre Banden im sichtbaren Spektrum oder oberhalb λ 200 $\mu\mu$ liegen. Sowie unterhalb dieser Wellenlänge oder auch in nicht wenigen Fällen oberhalb λ 200 $\mu\mu$ die Banden verschiedener Valenzelektronen sich überlagern, ist der spektralen Analyse ein Ende gesetzt. Die Karbonylgruppe bietet in dieser Hinsicht den Vorteil, daß ihre erste ultraviolette Bande oberhalb λ 200 $\mu\mu$ in zahlreichen nicht aromatischen Verbindungen allein auftritt. Auf diese erste Bande mögen im weiteren Ultraviolett noch andere Banden folgen; von ihrer Untersuchung wurde indes abgesehen, weil sie zweifellos von anderen Banden, so von Banden des vielfach als Lösungsmittel dienenden Alkohols, überlagert sind.

c) Frühere Arbeiten über die Spektra von Ketonen.

Über die Absorption von Ketonen im Violett und Ultraviolett liegen bereits mehrere Untersuchungen vor. J. L. Soret[2]) fand an

1) J. Stark, dieses Jahrb. **9**, 27, 1912.

2) J. L. Soret, Arch. des sciences phys. et nat. **61** (2), 322—359, 1878.

reinem Azeton, daß es in 10 mm Schichtdicke von λ 330 $\mu\mu$ an absorbiert. Eingehende Untersuchungen bei Variation der Schichtdicke haben Baly und Stewart[1]) über sie angestellt. So haben sie Azeton und Methyläthylketon untersucht, sie finden für jenes eine Bande bei λ 268 $\mu\mu$, für dieses bei λ 278 $\mu\mu$. Für Diazetyl finden sie bei λ 417 $\mu\mu$ eine Bande und eine starke Zunahme der Absorption hinter λ 330 $\mu\mu$. Indes sind ihre Beobachtungen, wie der Vergleich mit der vorliegenden Untersuchung ergibt, in wesentlichen Punkten unvollständig. Es entging ihnen nämlich die langwellige Bande der Monoketone, insbesondere diejenige des Azetons bei λ 365 $\mu\mu$. Ebenso erhielten sie die kurzwellige Bande der α-Diketone nicht gut entwickelt, so nicht die Bande des Diazetyls bei λ 290 $\mu\mu$. Stark[2]), welcher sich auf die Beobachtungen dieser Forscher stützte und die Banden nach seiner Theorie diskutierte, vermochte darum die Einteilung der Banden in kurz- und langwellige Banden nicht in allen Punkten richtig durchzuführen. Dies war erst auf Grund vorliegender Untersuchung möglich.

Hier sind noch die Untersuchungen zu erwähnen, welche sich auf die gelbe Farbe organischer Verbindungen beziehen, die eine Karbonylgruppe oder mehrere enthalten. Sie geben zwar zumeist keine spektrale Analyse; immerhin aber schließen sie mit Recht aus der gelben Farbe auf das Vorhandensein einer Absorptionsbande im Violett. Es sei in dieser Hinsicht auf die Ausführungen Wallachs[3]) über den Einfluß der Äthylenbindung auf die Gelbfärbung durch das Karbonyl verwiesen, auf ähnliche Darlegungen von v. Kostanecki[4]), auf die Untersuchungen Staudingers[5]) über Ketene, auf Stobbes[6]) Arbeiten sber die Karbonylgruppe, auf Zinckes[7]) und Willstätters[8]) Unterüuchungen über die Chinone. Wie gleich hier bemerkt sei, wird die gelbe Farbe aller der hier in Betracht kommenden Substanzen durch die langwellige Absorptionsbande der Karbonylgruppe bedingt.

---

1) E. C. C. Baly und A. W. Stewart, Journ. Chem. Soc. **89**, 489, 1906; **85**, 1029, 1904; **87**, 766, 1905; Zeitschr. phys. Chem. **55**, 485, 1906.

2) J. Stark, Phys. Zeitschr. **9**, 661, 1908.

3) O. Wallach, Göttinger Nachr. **1896**, 304.

4) St. v. Kostanecki, Ber. **29**, 1492, 1896.

5) H. Staudinger, Ber. **38**, 1735, 1905; **39**, 968, 3062, 1906; **40**, 1145, 1149, 1907; **41**, 599, 1908.

6) H. Stobbe, Ann. d. Chemie **370**, 93, 1909.

7) Th. Zincke, Ann. d. Chemie **325**, 11, 44, 1902; **335**, 157, 1904.

8) R. Willstätter, Ber. **37**, 4744, 1904; **38**, 1232, 1905.

2. Kurzwellige Bande von Monoketonen.

a) Nähewirkung einfach gebundener Kohlenwasserstoffgruppen.

Die bei λ 268 $\mu\mu$ liegende Bande des Karbonyls im Azeton ist, wie weiter unten gezeigt wird, eine kurzwellige Bande. Es läßt sich zunächst die Nähewirkung von Kohlenwasserstoffgruppen auf sie ermitteln, indem die Absorptionsgrenzkurven ausgewählter Monoketone mit

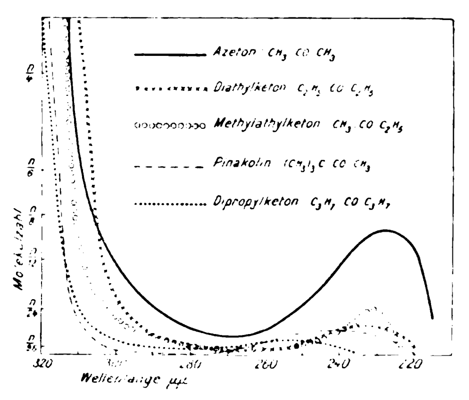


Fig. 3.

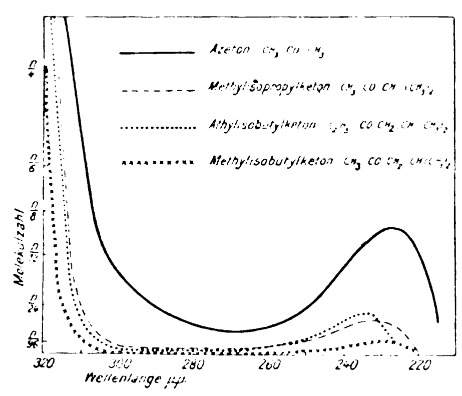


Fig. 4.

derjenigen des Azetons verglichen werden. Demgemäß ist in den nachstehenden Figuren überall die Azetonkurve als Vergleichskurve eingetragen.

Wie aus den vorstehenden Fig. 3, 4 und 5 zu ersehen ist, bringen einfach an das Kohlenstoffatom des Karbonyls gebundene Alkyle

folgende Nähewirkung auf die ultraviolette Bande des Karbonylsauerstoffs hervor. Die Bande wird um 5—10 $\mu\mu$ nach längeren Wellen relativ zum Azeton verschoben, gleichzeitig wird sie verstärkt und verbreitert; das nach Ultraviolett zu liegende Absorptionsminimum wird wahrscheinlich infolge

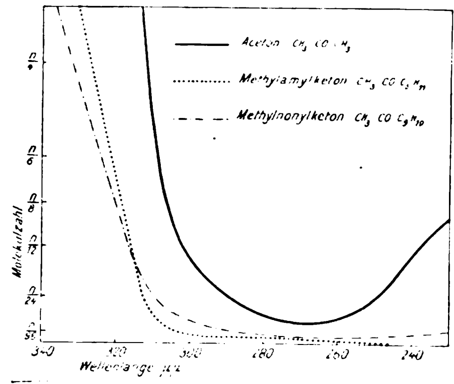


Fig. 5.

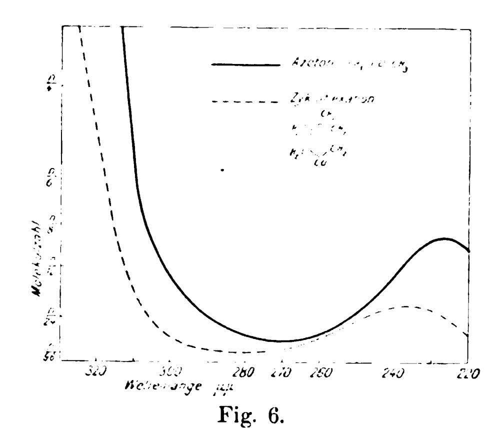


Fig. 6.

der Verbreiterung der nächsten Bande mehr und mehr verkleinert oder verwischt. Diese Nähewirkung ist um so stärker, je größer die benachbarten Alkyle sind.

b) Nähewirkung der Ringbindung.

Wie die Zyklohexanonkurve Fig. 6 lehrt, ist die Nähewirkung einer Bindung des Karbonylkohlenstoffs in einem Hexa-

methylenring nur gering; dies Verhalten zeigen auch die Diketohexamethylene.

c) Nähewirkung von Halogenen.

Aus Fig. 7 ist zu ersehen, daß die Bindung eines Chloratoms an ein mit dem Karbonylkohlenstoff verbundenes Kohlenstoffatom eine Nähewirkung auf den Karbonylsauerstoff aus-

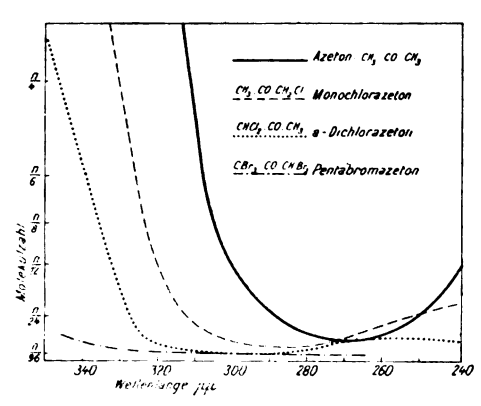


Fig. 7.

übt, indem sie dessen Bande nach längeren Wellen verschiebt und verstärkt. Auch Brom übt eine derartige Wirkung aus; freilich mag an der Pentabromazetonkurve auch die Absorption des Broms selber beteiligt sein.

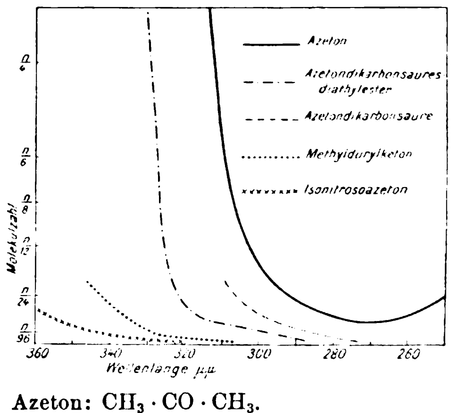
d) Nähewirkung anderer Gruppen, insbesondere des Benzolringes.

Nach Fig. 8 verschieben und verstärken die Nitroso- und die Karboxylgruppe beträchtlich die Absorptionsbande des Karbonylsauerstoffs durch ihre Nähewirkung; besonders groß erscheint auch die Nähewirkung des Benzolringes (Phenylgruppe), wie die Methyldurylketonkurve lehrt.

3. Langwellige Bande des Azetons.

Der Umstand, daß Azeton bei λ 360 $\mu\mu$ eine ziemlich ausgedehnte Fluoreszenzbande besitzt, wie weiter unten näher mitgeteilt ist, legte die Vermutung nahe, daß es in diesem Gebiete eine Absorptionsbande besitzt. Diese muß dann bei 15 mm Schichtdicke reinen Azetons

so schwach sein, daß sie sich der spektrographischen Beobachtung entzieht; indes konnte man erwarten, an größeren Schichtdicken sie aufzufinden. Es zeigte sich nun, daß für eine 30 mm und selbst für eine 55 mm dicke Schicht der Grenzpunkt der Absorption nur wenig über λ 320 $\mu\mu$ zurückweicht, bei weiterer Vergrößerung der Schichtdicke weicht indes der Grenzpunkt hinter λ 327 $\mu\mu$ rasch zurück und erreicht bei 250 mm Schichtdicke λ 360 $\mu\mu$; dabei ist dann der Grenzpunkt schwer genau festzustellen, weil von λ 355 $\mu\mu$ bis etwa 390 $\mu\mu$ die Intensität des durchgelassenen Spektrums langsam ansteigt. Hierdurch ist der Beweis erbracht, daß **Azeton** außer der **kurzwelligen Bande** bei λ 270 $\mu\mu$ noch eine zweite Bande besitzt bei λ 365 $\mu\mu$, welche ungefähr von λ 327 $\mu\mu$ bis in das sichtbare



—— Azeton: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$.

— · — · — · Azetondikarbonsäurediäthylester: $C_2H_5 \cdot CO_2CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

— — — — Azetondikarbonsäure: $COOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$.

. . . . Methyldurylketon: $CH_3 \cdot CO \cdot C$ (Ring: $C \cdot CH_3$, $C \cdot H$, $C \cdot CH_3$, CH, $C \cdot CH_3$, $H_3C \cdot C$) (1, 2, 4, 5).

× × × × × Isonitrosoazeton: $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot NOH$.

Fig. 8.

Spektrum sich erstreckt. Und zwar ist diese Bande, wie die Fluoreszenzbeobachtungen lehren, mit jener gekoppelt und langwellig; sie ist also ebenso wie jene dem Karbonylsauerstoff eigentümlich. Diese Folgerung wird durch die Beobachtungen an den α-Diketonen außer jeden Zweifel gesetzt.

Gemäß dem Vorstehenden besitzt die Karbonylgruppe wie im Azeton, so in allen anderen Homologen, im Violett und Ultraviolett eine schwache, langwellige Bande. Und gerade diese Bande, nicht die mit ihr gekoppelte kurzwellige Bande im Ultraviolett, ist es, welche die gelbe Farbe einer Reihe von Substanzen bedingt, die die Karbonylgruppe enthalten. Voraussetzung für das Auftreten der gelben Farbe ist natürlich, daß die langwellige Bande sowohl genügend weit in das sichtbare Spektrum hineingeschoben, als auch mehr denn im Azeton verstärkt ist. Dies gilt für die ziemlich intensive gelbe Farbe der α-Diketone, worauf schon hier hingewiesen sei, ferner für alle mehr oder weniger stark gelben Mono- und β-Diketone.

4. Kurz- und langwellige Bande des Diazetyls und Azetylpropionyls.

Wird in ein Molekül, das bereits eine Karbonylgruppe enthält eine zweite Karbonylgruppe eingeführt, so ist ohne weiteres zu erwarten, daß die Absorptionsbanden des Karbonylsauerstoffs bezogen auf dieselbe Anzahl von Molekülen verstärkt erscheinen im Vergleich zu einem Monoketon von ungefähr gleicher spektraler Lage der Absorptionsbanden. Denn die Diketone enthalten doppelt so viel Licht absor, bierende Karbonylgruppen, wie die Monoketone bei gleicher Molekülzahl. Weiter ist zu erwarten, daß die zwei Karbonylgruppen aufeinander eine Nähewirkung analog den bis jetzt behandelten Gruppen ausüben werden. Die Beobachtung bestätigt denn nun auch diese Erwartungen für die kurzwellige Bande des Sauerstoffs. Sie bringt aber außerdem das neue Resultat, daß die zwei Karbonylgruppen ihre langwellige Bande in außerordentlich viel größerem Maße als ihre kurzwellige Bande verstärken.

Um auf demselben Blatt die kurz- und langwellige Bande darstellen zu können, ist in Fig. 9 der Maßstab sowohl für die Abszisse wie für die Ordinate halb so groß wie in den übrigen Figuren gewählt. Wie sie ersehen läßt, erscheint die kurzwellige Bande des Diazetyls und Azetylpropionyls gegen diejenige des Azetons um 5—10 $\mu\mu$ nach längeren Wellen verschoben und außerdem verstärkt; diese Nähewirkung auf die kurzwellige Bande ist indes nicht viel größer als wir sie oben bei anderen Gruppen kennen lernten, zumal, wenn man für die verstärkende Wirkung bedenkt, daß die gleiche Molekülzahl Diketon doppelt so viel Karbonyle enthält als das Monoketon.

Unvergleichlich größer ist indes die Nähewirkung auf die langwellige Absorptionsbande des Karbonylsauerstoffs. Um ein Bild hiervon zu gewinnen, ist in der Fig. 9 oben in der Mitte für einen sehr viel kleineren Ordinatenmaßstab die langwellige Absorptionsbande des Azetons eingetragen. Dabei ist aus den oben mitgeteilten Schichtdicken nach dem Beerschen Gesetz die spez. Molekülzahl berechnet, welche bei 15 mm Schichtdicke vorhanden sein müßte, um die eingezeichnete Absorptionsbande zu liefern. **Relativ zu der langwelligen Bande des Azetons erscheint demnach die langwellige Bande der zwei untersuchten α-Diketone um ungefähr 30 $\mu\mu$ nach längeren Wellen verschoben und außerdem mehr als vierzigmal verstärkt.**

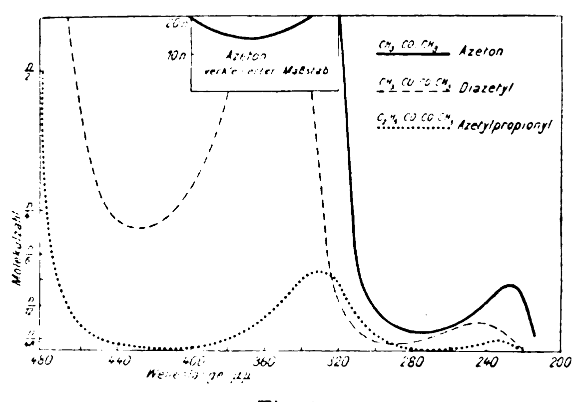


Fig. 9.

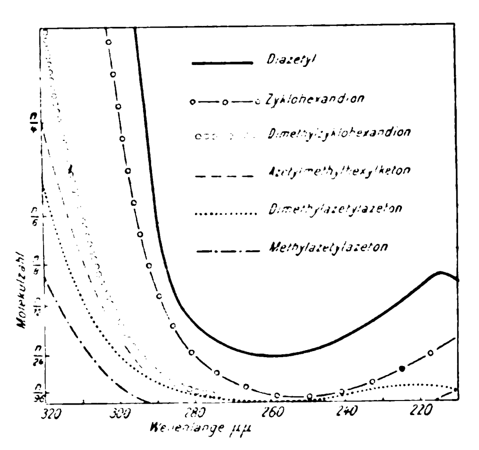
Die Verstärkung der langwelligen Bande der Karbonylgruppe durch die Nähewirkung einer zweiten Karbonylgruppe ist dann am größten, wenn sich die zwei Gruppen in α-Stellung befinden. Dies lehrt einmal der Vergleich der aliphatischen α-Diketone mit den β-Diketonen; denn während jene schon in dünnen Schichten gelb gefärbt sind, erscheinen viele β-Diketone farblos oder schwach gelb. Auch der Vergleich des gelben p-Chinons mit dem tiefgelben o-Chinon zeigt dies.

Daß übrigens die langwellige Bande der Karbonylgruppe nicht allein durch eine zweite solche Gruppe, sondern auch durch die Nähewirkung anderer Atome oder Gruppen relativ zur Azetonbande erheblich verstärkt werden kann, geht aus der gelben Farbe des a-Dichlorazetons (Nähewirkung des Chlors) und des Phorons (Nähewirkung zweier Äthylenbindungen) hervor.

Es muß einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben, die Nähewirkung verschiedener Gruppen auf die langwellige Bande des Karbonylsauerstoffs mittels einer geeigneten Methode in ähnlicher Weise zu untersuchen, wie es hier für die kurzwellige Bande geschehen ist.

5. Kurzwellige Banden von β-Diketonen.

Die Fig. 10 läßt die kurzwellige Bande von β-Diketonen mit derjenigen des Diazetyls vergleichen. Jene Bande erscheint relativ zu dieser beträchtlich verstärkt. Dies dürfte in erster Linie durch die



Diazetyl: $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$.

— o — o — Zyklohexandion (1, 4): $CO\langle\begin{smallmatrix} CH_2 & CH_2 \\ CH_2 & CH_2 \end{smallmatrix}\rangle CO$.

o o o o o o o Dimethylzyklohexandion (1, 3) $(H_3C)_2C\langle\begin{smallmatrix} CH_2 & CO \\ CH_2 & CO \end{smallmatrix}\rangle CH_2$.

— — — — Azetylmethylhexylketon: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_{13}$.

. . . . Dimethylazetylazeton: $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

— · — · — Methylazetylazeton: $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$.

Fig. 10.

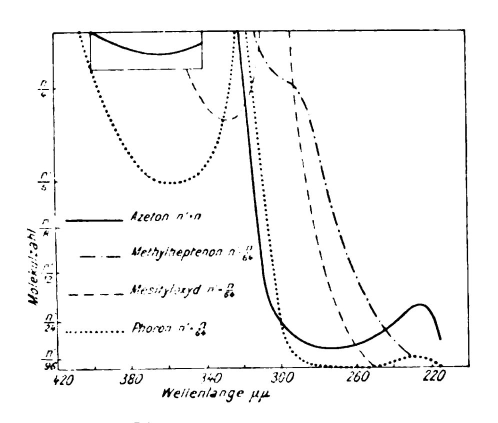
Nähewirkung von benachbarten Kohlenwasserstoffgruppen herrühren unter **Z u r ü c k t r e t e n d e r N ä h e w i r k u n g d e r z w e i K a r b o n y l g r u p p e n a u f e i n a n d e r.** Da bei den β-Diketonen eine Überlagerung der Nähewirkungen mehrerer Gruppen eintritt, so erscheint eine Ana-

lyse der beobachteten Gesamtwirkung schwierig. In die Figur ist auch in der Zyklohexandionkurve ein Beispiel für ein γ-Diketon aufgenommen.

Die langwellige Bande der Karbonylgruppe erscheint bei den β-Diketonen relativ zum Azeton erheblich weniger verstärkt als diejenige der α-Diketone; die β-Diketone nehmen in dieser Hinsicht eine Mittelstellung zwischen den Mono- und α-Diketonen ein. Dies ist daraus zu schließen, daß die β-Diketone nicht so intensiv gelb wie die α-Diketone, sondern entweder farblos oder nur schwach gelb sind.

6. Nähewirkung der Äthylengruppe.

In Fig. 11 sind die Absorptionsgrenzkurven von Mesityloxyd, Phoron und Methylheptenon neben derjenigen des Azetons dargestellt; um die Banden gut ausgebildet zu erhalten, ist für die Ordinate des



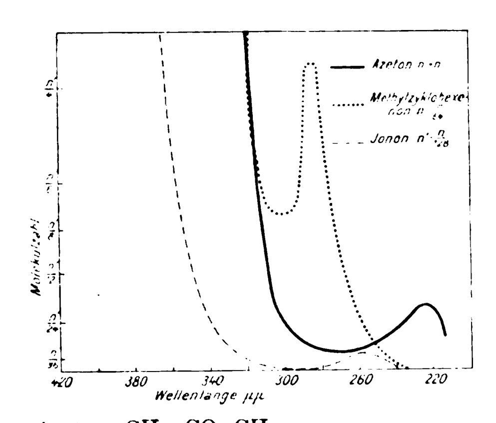
— — Azeton: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$.
— · — · — Methylheptenon: $(CH_3)_2C = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.
— — — — Mesityloxyd: $(CH_3)_2C = CH \cdot CO \cdot CH_3$.
.... Phoron: $(CH_3)_2C = CH \cdot CO \cdot CH = C(CH_3)_2$.

Fig. 11.

Azetons ein 64 mal größere Maßeinheit als für die zwei anderen Substanzen gewählt worden; es entspricht also für gleiche Ordinaten einer bestimmten Molekülzahl des Azetons eine 64 mal kleinere Molekülzahl der anderen Substanzen. Wie man sieht, besitzen Mesityloxyd und Phoron zwei Absorptionsbanden, und wie der Vergleich mit den Banden von Azeton und Diazetyl in Absorption und Fluoreszenz lehrt, sind diese Banden der Karbonylgruppe in jenen Substanzen zuzuordnen.

Freilich mag bei ihnen in dem Gebiet dieser Banden bereits eine Absorption der Äthylengruppe latent sein und folgende Aussagen können darum nur unter Vorbehalt einer Modifikation durch eine besondere Untersuchung über die Absorptionsbanden der Äthylengruppe gemacht werden.

Eine konjugierte Äthylengruppe verschiebt, wie die Mesityloxyd- und die Phoronkurve lehren, die kurz- und langwellige Bande der Karbonylgruppe, wenn überhaupt, so nur wenig; dagegen wird durch ihre Anwesenheit sowohl die eine wie die andere Bande gewaltig gestärkt. Auf die langwellige Bande bringt diese verstärkende Wirkung allerdings unter gleichzeitiger Verschiebung auch eine konjugierte Karbonylgruppe hervor. In ihrer verstärkenden Wirkung auf die langwellige Bande sind sich eine Äthylen- und eine Karbonylgruppe ähnlich. Dagegen besteht ein großer Unterschied zwischen ihnen und ihrer Wirkung auf die kurzwellige Bande; während nämlich eine konjugierte Karbonylgruppe die kurzwellige Bande nur wenig verstärkt, erscheint diese bei Anwesenheit einer konjugierten Äthylengruppe mehr als hundertmal intensiver. Dies Verhältnis legt



- Azeton: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$.

.... Methylzyklohexenon: $H_2C\langle\begin{matrix} C(CH_3) - CH \\ H_2C - CH_2 \end{matrix}\rangle CO$.

— — — Jonon: $\begin{matrix} & C(CH_3)_2 & \\ H_2C & & CH \cdot CH = CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ H_2C & & C \cdot CH_3 \\ & CH & \end{matrix}$.

Fig. 12.

die Vermutung nahe, daß die Verstärkung daher rührt, daß der kurzwelligen Bande der Karbonylgruppe eine Bande der Äthylengruppe übergelagert ist.

Ist die Äthylengruppe der Karbonylgruppe nicht konjugiert, sondern durch zwei Methylengruppen von ihr getrennt, so verstärkt sie gemäß der Methylheptenonkurve die kurzwellige Bande der Karbonylgruppe sehr viel weniger als bei Konjugation, und die Verstärkung der langwelligen Bande erscheint überhaupt zweifelhaft. Es ist nämlich bei λ 300 $\mu\mu$ eine Bande angedeutet, ob indes diese der Karbonyl- oder Äthylengruppe zuzuordnen ist, läßt das vorliegende Material nicht entscheiden.

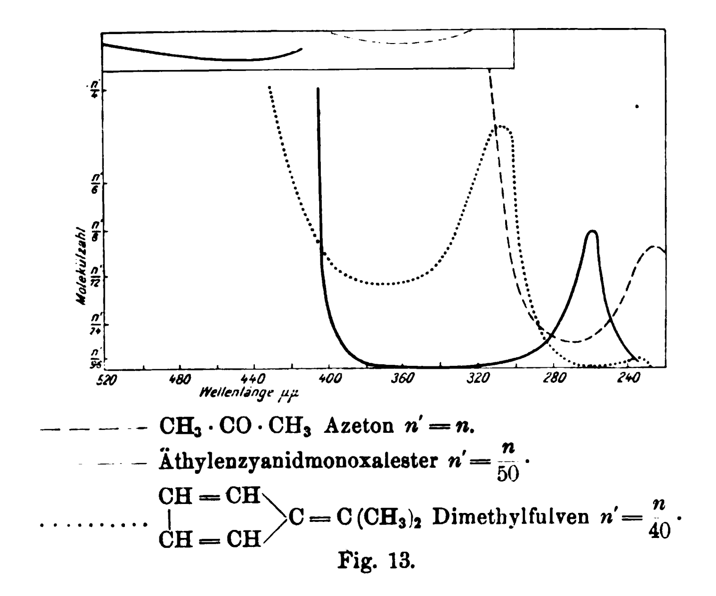
Fig. 12 stellt die Absorptionskurven von 1-Methyl-1-Zyklohexenon-3- und von Jonon (ein allelotropes Gemisch von α- und β-Jonon) dar. Es erscheint in ihnen eine intensive langwellige Bande bei λ 300 $\mu\mu$ und eine kurzwellige Bande unterhalb λ 260 $\mu\mu$. Die starke Absorption dieser Substanzen wird zweifellos in erster Linie durch die Nähewirkung der konjugierten Äthylengruppe auf die Karbonylgruppe bedingt; indes wirkt hierbei wohl auch die Ringbindung sowie die eine oder andre benachbarte Kohlenwasserstoffgruppe mit.

7. Absorptionsbanden von Äthylenzyanidmonoxalester und Dimethylfulven.

Da am Äthylenzyanidmonoxalester und Dimethylfulven Fluoreszenzbeobachtungen angestellt werden sollten, so wurde auch ihre Absorption untersucht. In Fig. 13 sind die für diese Substanzen enthaltenen Absorptionskurven dargestellt, und zwar ist der ebene flache Teil der Kurve des Azetons und des Äthylenzyanidmonoxalesters (β-Form) in verkleinertem Ordinatenmaßstab eingetragen. Der Vergleich der Absorptionskurven dieser zwei Substanzen läßt sofort ihre Analogie erkennen. Wie auch die Fluoreszenzbeobachtungen bestätigen, ist die breite intensive Absorptionsbande des Äthylenzyanidoxalesters bei λ 340 $\mu\mu$ eine kurzwellige Bande, sie entspricht der kurzwelligen Bande des Azetons bei λ 270 $\mu\mu$; dagegen ist die schwächere Bande bei λ 440 $\mu\mu$ eine langwellige und entspricht der langwelligen Azetonbande bei λ 365 $\mu\mu$. Diese Bande bei λ 440 $\mu\mu$ erstreckt sich bei einer 25 cm langen Schicht maximaler Konzentration einer alkoholischen Lösung bis λ 545 $\mu\mu$, sie bedingt wie die langwellige Bande des Diazetyls die gelbe Farbe der gelösten Substanz in größeren Schichtdicken.

Wie bereits oben erwähnt wurde, sind die Zentren der kurz- und langwelligen Bande der Karbonylgruppe die schwach gebundenen

Valenzelektronen des Sauerstoffs. Die Übereinstimmung in dem Aussehen zwischen der Absorptionskurve des Azetons und des Äthylenzyanidmonoxalesters läßt schließen, daß die Zentren der zwei Absorptionsbanden bei λ 340 $\mu\mu$ und λ 440 $\mu\mu$ ebenfalls schwach gebundene Valenzelektronen des Sauerstoffs sind. Dagegen läßt sich auf Grund



– – – – – $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ Azeton $n' = n$.

– · – · – Äthylenzyanidmonoxalester $n' = \frac{n}{50}$.

. . . . $\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix} \!\!> C = C(CH_3)_2$ Dimethylfulven $n' = \frac{n}{40}$.

Fig. 13.

dieses Befundes nicht entscheiden, ob dieser Sauerstoff in einer Karbonylgruppe vorkommt gemäß der Formel

$$\begin{matrix} \quad\; CH_2-CN \\ \;| \\ NC \cdot CH \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

oder ob er in einen Ring[1]) eingebaut ist. Da der Sauerstoff im Furylring wahrscheinlich nur schwach gebunden ist, so müßten seine Banden beträchtlich nach längeren Wellen verschoben sein. Aber eine solche Verschiebung unter gleichzeitiger Verstärkung relativ zur Azetonkurve ist auch nach der obigen Ketonformel möglich; sie kann nämlich durch die Nähewirkungen der Äthoxyl- und Zyangruppen bedingt sein. Ein Schluß auf eine ringförmige Konstitution aus der Tatsache der Fluoreszenz wäre, wie vorweg bemerkt sei, jedenfalls ungerechtfertigt; denn wie die Fluoreszenz des Azetons und Diazetyls lehrt, ist die ringförmige Konstitution keine notwendige Bedingung für Fluoreszenz.

1) Vgl. Einleitung.

Die ebenfalls von W. Wislicenus (l. c.) dargestellte α-(Enol)Form

$$\begin{array}{l} NC\cdot C{=}C(OH)\cdot COOC_2H_5 \\ \quad\;| \\ NC\cdot CH_2 \end{array}$$

wurde deswegen nicht untersucht, weil sie den Sauerstoff in wesentlich anderer Bindung (Hydroxyl) enthält. Zudem ist die Untersuchung dadurch erschwert, daß ihre Lösung die β-(Keto)Form langsam zurückbildet, wie sich nach H. Ley und v. Engelhardt aus Fluoreszenzbeobachtungen folgern läßt und worauf bereits von W. Wislicenus[1]) hingewiesen worden ist.

Dimethylfulven besitzt nach J. Thiele[2]) die Konstitution:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; H \\ \quad\;\; | \\ H-C{=}C\diagdown \qquad\quad CH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; \rangle C{=}C\langle \\ H-C{=}C\diagup \qquad\quad CH_3 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; H \end{array}$$

1) W. Wislicenus, Ber. **43**, 229, 1910. Der Wortlaut der Mitteilung ist folgender: „H. Ley hat gemeinschaftlich mit v. Engelhardt die Fluoreszenz von 0,005-normalen äthylalkoholischen Lösungen beider Formen untersucht. Er fand, daß im Licht der *Hg*-Lampe auch die Lösung der α-(Enol)Form fluoresziert. Die photographische Platte zeigt hier gegenüber der β-Form das breite Fluoreszenzband ins Ultraviolett verschoben, weil die α-Form durchlässiger ist als die β-Form. Dagegen ist die Intensität des Fluoreszenzbandes schwächer und vor allem die Fluoreszenz verschwindet, wenn man einen Überschuß von Natriumalkoholat (C_2H_5ONa) zusetzt. Daraus geht hervor, daß das Fluoreszieren einer Lösung der Enolform im *Hg*-Licht lediglich auf einem geringen Gehalt an β-Form beruht. Natriumalkoholat wandelt die geringe Beimengung in die Enolform um und die Fluoreszenz verschwindet dann vollständig.

Ein Präparat der Enolform, das nicht mehr frisch ist, enthält nach einiger Zeit sogar so viel β-Form, daß beim Lösen die Fluoreszenz auch in gewöhnlicher Beleuchtung sichtbar wird.

Alkohol als Lösungsmittel beschleunigt außerdem die Reaktion Enol $\rightarrow$ Keto. Es ist demnach sicher, daß nur die β-Form die Eigenschaft hat zu fluoreszieren."

Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei hierzu folgendes bemerkt. Nach den weiter unten folgenden Beobachtungen dieser Arbeit ist der Passus „zeigt hier gegenüber der β-Form das breite Fluoreszenzband ins Ultraviolett verschoben" in nachstehendem Sinne zu verstehen. Bei der geringen Konzentration, welche die β-Form neben der α-Form besitzt, erscheint im Fluoreszenzspektrum in merkbarer Intensität nur die ultraviolette kurzwellige Bande, nicht auch gleichzeitig die mit ihr gekoppelte langwellige Bande.

2) J. Thiele, Ber. **33**, 666, 1900.

Wie die Fig. 13 zeigt, weist es oberhalb λ 230 $\mu\mu$ zwei ziemlich intensive Absorptionsbanden auf, und zwar sowohl in Hexanlösung wie in Dampfform, sie liegen bei λ 270 $\mu\mu$ und λ 365 $\mu\mu$. Die letztere Bande reicht bis in das sichtbare Spektrum und bedingt die braungelbe Farbe der Substanz.

Außer diesen Banden besitzt Dimethylfulven noch unterhalb λ 230 $\mu\mu$ Absorptionsbanden. Sie konnten wegen der Absorption des Hexans nicht an der gelösten Substanz beobachtet werden, auch nicht an dem Dampf in dem Quarzgefäß, da dieses unterhalb λ 230 $\mu\mu$ erheblich absorbierte. Auf ihrVorhandensein konnte indes aus folgender Beobachtung geschlossen werden. In dem verwendeten Quarzglasgefäß konnte der Dimethylfulvendampf durch ultraviolettes Licht nicht zu sichtbarer Fluoreszenz angeregt werden. Um diesen Punkt weiter zu untersuchen, wurde etwas flüssiges Dimethylfulven in den Absorptionstrog aus Quarzplatten gebracht, so daß die Seitenwände nicht von der Flüssigkeit benetzt werden; darauf wurde der Trog mit einer Quarzplatte zugekittet. Es konnte sich also der Gasraum im Trog oberhalb des flüssigen Dimethylfulvens mit gesättigtem Dampf füllen. Wurde nun in diesen ultraviolettes Licht geworfen, so trat grünblaue Fluoreszenz auf[1]). Hieraus ist zu schließen, daß Dimethylfulven im Gebiete λ 230 bis λ 190 $\mu\mu$ eine kurzwellige Bande besitzt; mit dieser ist die Bande bei λ 365 $\mu\mu$ gekoppelt. Die bei λ 270 $\mu\mu$ liegende Bande ist jedenfalls nicht die zur langwelligen Bande λ 365 $\mu\mu$ gehörige kurzwellige Bande; denn auch intensive Lichtabsorption in ihr bewirkt in jener keine Fluoreszenz. Sie ist vermutlich selber eine langwellige Bande.

Die Zentren der Absorptionsbanden des Dimethylfulvens sind nach J. Stark[2]) schwach gebundene Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms in der Äthylengruppe. Ein Vergleich der Lage der ersten kurz- und langwelligen Banden des schwach gebundenen Kohlenstoffs im Dimethylfulven und des schwach gebundenen Sauerstoffs im Diazetyl läßt den optischen Unterschied der zwei Atomarten deutlich erkennen. Die erste kurzwellige Bande des schwach gebundenen Kohlenstoffatoms liegt im Gebiete λ 190 bis λ 230 $\mu\mu$, diejenige des schwach gebundenen Sauerstoffatoms bei λ 280 $\mu\mu$, die gekoppelte langwellige Bande des Kohlenstoffatoms bei λ 365 $\mu\mu$, diejenige des Sauerstoffatoms bei λ 410 $\mu\mu$.

---

1) Auch J. Stark und W. Steubing (Phys. Zeitschr. 9, 661, 1908) konnten die sichtbare Fluoreszenz des Dimethylfulvens nur mit intensivem Aluminiumfunken unterhalb λ 230 $\mu\mu$ anregen.

2) J. Stark, dieses Jahrb. 9, 25, 1912.

Das Verhältnis, daß die Absorptionsbanden der schwach gebundenen Valenzelektronen des Kohlenstoffs selbst bei der geringen Sättigung im Dimethylfulven weiter im Ultraviolett als diejenigen des Sauerstoffatoms liegen, trifft zweifellos auch für die an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffelektronen in der Karbonylgruppe zu; da auch ihre Banden weiter im Ultraviolett liegen, so können die ersten Banden des Karbonylsauerstoffs für sich allein beobachtet werden.

III. Fluoreszenzbanden.

1. Spektrographische Beobachtungen.

Die spektrographische Beobachtung der Fluoreszenz der Ketone ist wegen der geringen Intensität sehr viel schwieriger und zeitraubender als die Aufnahme von Absorptionsgrenzkurven. Um Täuschungen durch eine Zerstreuung des erregenden Lichts zu entgehen, hat man nach Möglichkeit dafür zu sorgen, daß kein zerstreutes Licht in den Spektrographen gelangen kann. In vielen Fällen geschieht dies gleichwohl. Man hat indes ein Mittel, um im Spektrogramm das Fluoreszenzspektrum von demjenigen des zerstreuten Lichtes zu unterscheiden; dieses zeigt nämlich die diskontinuierlichen Metallinien, jenes dagegen breite kontinuierliche Banden. Ferner tut man allein im Interesse der Intensität gut, das erregende Licht so zu fokussieren, daß der Schnittpunkt der am meisten wirksamen Wellenlängen gerade unmittelbar vor der Spaltmitte des Spektrographen liegt; der Durchmesser des Fluoreszenzkegels ist dann hier kleiner als die Spalthöhe, und im spektrographischen Bilde erscheinen dann die Fluoreszenzbanden als schmale Streifen, welche nicht die ganze Bildhöhe ausfüllen. Erscheint auf der Platte gleichzeitig das Linienspektrum des zerstreuten erregenden Lichtes, so füllt dieses die ganze Bildhöhe aus. Es ist allerdings einmal der Fall vorgekommen, daß auch für einen Teil des Spektrums des zerstreuten Lichtes die Höhe kleiner als die Bildhöhe war; dies ist dann möglich, wenn die Zerstreuung hauptsächlich in dem dünnen Lichtkegel vor dem Spalt an Staubteilchen in der Flüssigkeit stattfindet. Das Auftreten der Metallinien ermöglicht indes auch in diesem Falle die Unterscheidung des Fluoreszenzspektrums von dem Zerstreuungsspektrum.

Eine zweite Schwierigkeit der Fluoreszenzbeobachtungen liegt darin, daß die Intensität der Fluoreszenz nicht bei allen Konzentrationen gleich groß ist, sondern bei einer ausgezeichneten Konzentration ein

Maximum hat. Dies hängt, wie J. Stark[1]) dargelegt hat, davon ab, daß sowohl das erregende Licht beim Eindringen in die fluoreszierende Substanz wie das Fluoreszenzlicht auf seinem Wege in dieser Absorption erfährt. Dieser Umstand verlangt von vornherein, daß man die Substanz relativ zum Spalt des Spektrographen so aufstellt, daß jene zwei Wege möglichst kurz sind. Und was die Konzentration der fluoreszierenden Substanz betrifft, so muß diese so lange ausprobiert werden, bis ein Maximum für die Intensität der Fluoreszenz erreicht wird.

Die so aufgesuchte beste Konzentration ist für die langwellige Fluoreszenzbande einer Substanz im allgemeinen nicht dieselbe wie für die gekoppelte kurzwellige Fluoreszenzbande; dies ist von vornherein

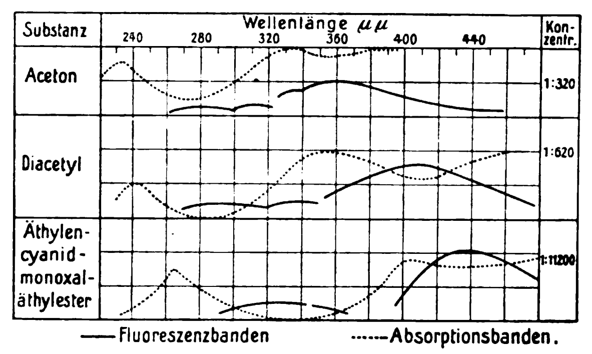


Fig. 14.

deswegen zu erwarten, weil die Absorptionen in den zwei Banden verschieden groß sind. Und zwar erscheint anfänglich im Spektrum nur die langwellige Bande; deren Intensität und Ausdehnung nimmt zunächst mit abnehmender Konzentration zu, und allmählich beginnt auch die kurzwellige Bande zu erscheinen. Bei weiterer Abnahme erreicht die langwellige Bande zunächst ein Maximum der Intensität, um darauf an Intensität einzubüßen; die kurzwellige Bande erreicht dagegen ihre maximale Intensität erst bei einer kleineren Konzentration, um darauf ebenfalls weniger intensiv zu werden; die langwellige Bande kann unterdes, wie es bei Äthylenzyanidmonoxalester beobachtet wurde, nahezu verschwunden sein.

Wegen der vorstehenden Schwierigkeiten wurde die spektrographische

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. 9, 481, 1908.

Beobachtung der Fluoreszenz auf drei typische Substanzen beschränkt, nämlich auf Azeton, Diazetyl und Äthylenzyanidmonoxalester (β-Form). Die Fig. 14 gibt einen graphischen Überblick über die erhaltenen Resultate. In ihr sind die Fluoreszenzbanden ausgezogen, die zugehörigen Absorptionsbanden punktiert gezeichnet; als Ordinate ist in roher Schätzung die Intensität der Fluoreszenz für die angegebene Konzentration eingetragen, die Absorptionsbanden beziehen sich nicht auf diese Konzentration, sondern sollen nur den Verlauf der vollständigen Absorptionsgrenzkurven andeuten.

Gemäß der Fig. 14 besitzen Azeton, Diazetyl und Äthylenzyanidmonoxalester zwei Fluoreszenzbanden, die eine liegt im Ultraviolett im Gebiete der kurzwelligen Absorptionsbande, die andere im Anfang des Ultraviolett, im Violett und Blau, also im Gebiet der langwelligen Absorptionsbande. Jene ist bei mäßiger Konzentration viel weniger intensiv als diese. Außerdem besteht zwischen den zwei Banden folgender Unterschied und Zusammenhang. Wird nur Licht in der langwelligen Bande zur Absorption gebracht, so ist in dieser keine Fluoreszenz wahrnehmbar; wird dagegen in der kurzwelligen Bande Licht absorbiert, so zeigt sowohl diese wie die langwellige Bande Fluoreszenz. Die zwei Bandenarten stehen also in dem von der Starkschen Theorie des Bandenspektrums geforderten Verhältnis; sie sind darum bereits oben durch die Beziehung „lang-“ und „kurz“wellig unterschieden worden.

Aus dem Umstand, daß die im Violett und Anfang des Ultraviolett liegende Absorptionsbande der Mono- und Diketone eine langwellige Bande ist, ferner aus dem Umstand, daß das Maximum der gekoppelten kurzwelligen Bande unterhalb λ 300 $\mu\mu$ liegt, erklärt sich, warum die Fluoreszenz dieser Substanzen bei Anwendung von Sonnenlicht (Grenzen ungefähr bei λ 300 $\mu\mu$) nicht aufgefunden werden konnte. Jene Bande konnte nämlich mit diesem Licht für sich allein nicht erregt werden, und die kurzwellige Bande erhielt zu wenig Licht zugeführt. Anderseits ist die Fluoreszenz des Äthylenzyanidmonoxalesters (β-Form) im Tageslicht verständlich; das Maximum der kurzwelligen Bande dieser Substanz liegt oberhalb λ 300 $\mu\mu$. Es wurde bereits oben bemerkt, daß die α-(Enol)Form dieses Esters keine sichtbare Fluoreszenz besitzt und daß H. Ley und v. Engelhardt auch keine ultraviolette Fluoreszenz bei ihr nachweisen konnten.

Interessant ist die Tatsache, daß sowohl die Absorption wie die Fluoreszenz des Benzolringes viel intensiver ist als diejenige der Kar-

bonylgruppe. Während nämlich die ultravioletten Absorptionsbanden des Benzols erst bei einer Konzentration von ungefähr 1 : 300 für eine Schichtdicke von 15 mm sichtbar werden, beginnt die ultraviolette Bande des Diazetyls schon bei einer Konzentration von ungefähr 1 : 24 merkbar zu werden. Und noch größer ist der Unterschied in der Intensität der Fluoreszenz. Fluoreszenzbanden [1]) des Benzols wurden bei einer Konzentration von 1 : 25000 bereits nach 20 Minuten Exposition mit einem kleinen Quarzspektrographen erhalten, der infolge größerer Dispersion lichtschwächer ist, als der hier verwendete Flußspatspektrograph; die ultraviolette Fluoreszenzbande des Diazetyls wird dagegen selbst mit diesem Apparat nur in geringer Intensität erst nach 45 Minuten Exposition bei intensiver Bestrahlung für eine Konzentration von 1:120 erhalten.

Der Grund dieses Unterschiedes in dem Fluoreszenzvermögen zwischen dem Benzolring und der Karbonylgruppe ist wohl in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die Zentren der Lichtschwingungen in den zwei Fällen verschiedenen chemischen Atomen angehören. Nach den Anschauungen von J. Stark sind diese Zentren im Falle des Benzolringes Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms, im Falle der Karbonylgruppe [2]) Valenzelektronen des Sauerstoffs; dazu sind die Valenzelektronen in den zwei Fällen in verschiedener Weise gebunden.

2. Okulare Beobachtungen.

Nachdem einerseits die spektrale Homologie der Ketone in der Absorption festgestellt und andrerseits das Fluoreszenzspektrum der typischen Ketone Azeton und Diazetyl aufgenommen war, erübrigte es sich, die übrigen Ketone mit Hilfe der zeitraubenden spektrographischen Methode zu untersuchen; es genügte zu prüfen, ob sie analog jenen Substanzen bei Bestrahlung mit genügendem ultravioletten Licht eine sichtbare Fluoreszenz zeigen. In der umstehenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, welche nach der oben beschriebenen Methode der okularen Beobachtung erhalten wurden.

Die sichtbare Fluoreszenz des Diazetyls wurde auch in dem Dampf dieser Substanz beobachtet.

Aus der nachstehenden Tabelle geht hervor, daß die Karbonylgruppe, mag sie in Mono- oder Diketonen, in zyklischen oder azyklischen Verbindungen vorkommen, durch ultra-

---

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. 8, 81, 1907.

2) J. Stark, dieses Jahrb. 9, 24, 1912.

Substanz	Formel	Fluoreszenz	Konzentration
Azeton, Sdp.[1]) 55—56°	$CH_3 . CO . CH_3$	blau	1:40—1:320
Diäthylketon, Sdp. 102,7°	$C_2H_5 . CO . C_2H_5$	„	1:40—1:320
Dipropylketon, Sdp. 141—142°	$C_3H_7 . CO . C_3H_7$	„	1:20—1:120
Methyläthylketon, Sdp. 80,6°	$CH_3 . CO . C_2H_5$	„	1:20—1:160
Allylazeton, Sdp. 128—130°	$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH = CH_2$	intensiv blau	1: 0—1:120
Pinakolin, Sdp. 106°	$(CH_3)_3 C . CO . CH_3$	blau	1:20—1:160
Mesityloxyd, Sdp. 37° bei 18,8 mm	$(CH_3)_2 . C = CH . CO . CH_3$	„	1:60—1:640
Phoron, Schmp.[2]) 28°; Sdp. 196—198°	$(CH_3)_2 . C = CH . CO . CH = C . (CH_3)_2$	grün u. blau	1:20—1:1200
Methylisopropylketon, Sdp. 93—94°	$CH_3 . CO . CH(CH_3)_2$	blau	1:20—1:240
Methylbutylketon, Sdp. 127°	$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$	„	1:20—1:240
Methylisobutylketon, Sdp. 115°	$CH_3 . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$	„	1:20—1:240
Äthylisobutylketon, Sdp. 134—135°	$C_2H_5 . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$	„	1:20—1:240
Methylamylketon, Sdp. 151—152°	$CH_3 . CO . C_5H_{11}$	„	1:20—1:120
Methylhexylketon, Sdp. 172,5°	$CH_3 . CO . C_6H_{13}$	„	1:20—1:240
Methylheptenon, Sdp. 84° 26 mm	$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH = C(CH_3)_2$	„	1:20—1:240
Methylnonylketon, Sdp. 224°	$CH_3 . CO . C_9H_{19}$	„	1:20—1:240
Methyldurylketon, Sdp. 255—256°	$CH_3 . CO . C_6H(CH_3)_4 (1,2,4,5)$	„	1:100—1:2000
Monochlorazeton, Sdp. 117—118°	$CH_3 . CO . CH_2Cl$	grün u. blau	1:10—1:320
a-Dichlorazeton, Sdp. 120°	$CHCl_2 . CO . CH_3$	„	1:10—1:320
Pentabromazeton, Schmp. 110—111°	$CBr_3 . CO . CHBr_2$	blau	1:40—1:1280
Isonitrosoazeton, Schmp. 65°	$CH_3 . CO . CH = NOH$	„	1:40—1:1280
Azetondikarbonsäure, Schm. 135°	$COOH . CH_2 . CO . CH_2 . COOH$	„	1:40—1:1280
Azetondikarbonsauresäthylester, Sdp. 138° 12 m/m	$C_2H_5 . CO_2 . CH_2 . CO . CH_2 . CO_2 . C_2H_5$	„	1:40—1:1280
Diazetylmonoxim, Schmp. 74°	$CH_3 . CO . C = NOH . CH_3$	„	1:100—1:2000
Diazetyl, Sdp. 88—89°	$CH_3 . CO . CO . CH_3$	grün u. blau	1:10—1:640
Azetylpropionyl, Sdp. 108°	$CH_3 . CO . CO . C_2H_5$	„	1:10—1:1280
Azetylazeton, Sdp. 137—138° 744 mm	$CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3$	blau	1:20—1:320
Methylazetylazeton, Sdp. 74—75° 20 mm	$CH_3 . CO . CH(CH_3) . CO . CH_3$	„	1:20—1:640

Dimethylazetylazeton, Sdp. 175—177°	$CH_3 . CO . C(CH_3)_2 . CO . CH_3$	blau	1 : 20—1 : 1280
Azetylmethylpropylketon, Sdp. 175°	$CH_3 . CO . CH_2 . CO . C_3H_7$	„	1 : 20—1 : 640
Azetylmethylhexylketon, Sdp. 228°	$CH_3 . CO . CH_2 . CO . C_6H_{13}$	„	1 : 20—1 : 640
Tetrazetylpropan, Sdp. 87—88°	$(CH_3 . CO)_2 . CH . CH_2 . CH.(CH_3 . CO)_2$	blau u. grün	1 : 10—1 : 1280
Oxalyldiazeton, Schmp. 120—121°	$CH_3 . CO . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CO . CH_3$	blau	1 : 100—1 : 10000
Azetonylazeton, Sdp. 194°	$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$	„	1 : 20—1 : 640
Zyklohexanon, Sdp. 154° 751 mm	Ring: H_2C — CH_2 / H_2C ‹ › CO / CH_2 — CH_2	„	1 : 5—1 : 200
Methylzyklohexenon, Sdp. 200—201°	Ring: $H_3C.C$ — CH / H_2C ‹ › CO / H_2C — CH_2	„	1 : 40—1 : 500
Zyklohexandion (1.4), Schmp. 125,5°	Ring: H_2C — CH_2 / CO ‹ › CO / CH_2 — CH_2	„	1 : 100—1 : 2000
1,1-Dimethylzyklohexandion(3,5), Schmp. 148° (Dimethyldihydroresorzin, 1,3)	Ring: H_2C — CO / $(H_3C)_2>C$ ‹ › CH_2 / CH_2 — CO	„	1 : 100—1 : 2000
Ionon($\alpha+\beta$-Gemisch), Sdp. 127—129° 11 mm	Ring: $C(CH_3)_2$ / H_2C ‹ › $CH.CH=CH.CO.CH_3$ / H_2C ‹ › $C.CH_3$ / CH	grün u. blau	1 : 10—1 : 2000
Methyl(1)zyklopentantrion(2,4,5), Schmp. 78 bis 79°	H_2C — $CO(4)$ / $(2)CO$ / CH — $CO(5)$ / $(1)CH_3$	„	1 : 40—1 : 10000

1) Sdp. = Siedepunkt. 2) Schmp. = Schmelzpunkt.

violettes Licht zu sichtbarer Fluoreszenz angeregt werden kann.

Durch die vorstehenden spektrographischen und okularen Beobachtungen ist der Nachweis geführt, daß das Vermögen, infolge von Lichtabsorption zu fluoreszieren, aliphatischen Verbindungen mit offener Kette im gleichen Maße eigentümlich ist, wie Verbindungen von ringförmiger Konstitution.

Vorstehende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Aachen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Stark ausgeführt. Ihm sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Steubing und Herrn Dr. G. Wendt sei auch an dieser Stelle für die von ihrer Seite mir teilgewordene Unterstützung Dank gesagt.

Physikalisches Institut der Techn. Hochschule Aachen, Mai 1912.

(Eingegangen 1. September 1912.)

Über einen Expansionsapparat zur Sichtbarmachung der Bahnen ionisierender Teilchen in Gasen, und über einige mittels dieses Apparats gewonnene Ergebnisse.

Von C. T. R. Wilson.

Mit 23 Figuren im Text und auf 5 Tafeln.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung[1]) habe ich ein Verfahren beschrieben, die Bahnen ionisierender Teilchen in einem feuchten Gase dadurch sichtbar zu machen, daß man an den Ionen unmittelbar nach ihrer Entbindung Wasser kondensieren läßt. Damals war es mir nur gelungen, Photographien von Wolken zu erhalten, die an den längs der Bahnen von α-Teilchen sowie der infolge des Durchgangs von Röntgenstrahlen durch das Gas entbundenen Korpuskeln erzeugten Ionen kondensiert waren. Die Deutung der Aufnahmen wurde in gewissem Grade durch eine infolge der von der Kamera eingenommenen Stellung hervorgerufene Verzerrung kompliziert.

1) Proc. Roy. Soc. A. 85, 285, 1911.

Sowohl der Expansionsapparat als auch das Verfahren zur Beleuchtung der Wolken sind in ihren Einzelheiten verbessert worden, und es hat sich nunmehr als möglich erwiesen, die Bahnen selbst der schnellsten β-Teilchen so zu photographieren, daß die einzelnen Ionen sichtbar gemacht werden. Auf den Photographien der Röntgenstrahlenwolken sind die Tropfen in vielen Fällen ebenfalls einzeln sichtbar; die Wolken, die sich auf den Bahnen der α-Strahlen finden, sind meistens zu dicht, um in Tropfen aufgelöst zu werden. Die Aufnahmen sind nunmehr frei von Verzerrungen. Die Wolkenkammer ist in ihren Abmessungen stark vergrößert worden; sie ist jetzt breit genug, um für den längsten α-Strahl reichlich Platz zu bieten, und hoch genug, um die Hindurchsendung eines horizontalen Röntgenstrahlenbündels ohne jede Gefahr von Komplikationen infolge der Nähe des Deckels oder des Bodens zu gestatten.

Der Expansionsapparat.

Der Expansionsapparat ist in seinen wesentlichen Zügen in Fig. 1 dargestellt. Die zylindrische Wolkenkammer A ist 16,5 cm weit und 3,4 cm hoch; Dach, Wände und Boden sind aus Glas und auf der

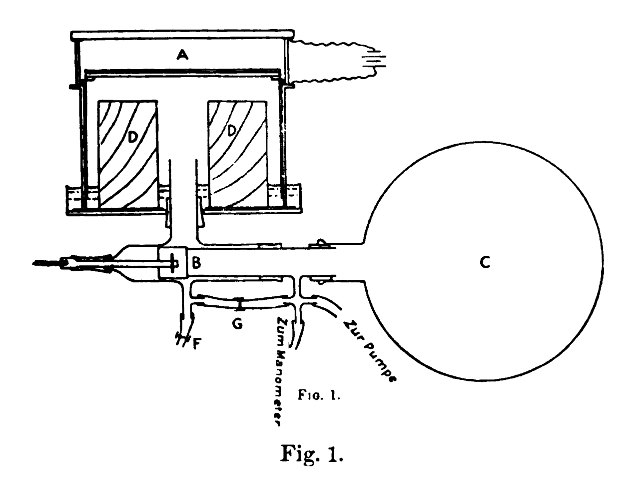


Fig. 1.

Innenseite mit Gelatine belegt, die am Boden durch Zusatz von etwas chinesischer Tusche geschwärzt worden ist. Der Boden aus Tafelglas ist am oberen Ende eines dünnwandigen Messingzylinders (des „Kolbens") von 10 cm Höhe befestigt, der unten offen ist und frei in einem äußeren Messingzylinder (dem „Expansionszylinder") von derselben

Höhe und etwa 16 cm innerem Durchmesser gleitet. Der Expansionszylinder trägt die Wandung der Wolkenkammer und ruht auf einer dünnen Lage von Gummi, die ihrerseits auf einer dicken Messingscheibe liegt. Diese bildet den Boden eines flachen Gefäßes, in dem etwa 2 cm hoch Wasser steht. Das Wasser trennt die Luft in der Wolkenkammer vollständig von der Luft unter dem Kolben. Die Grundplatte ruht auf einem hölzernen Unterbau, der in der Zeichnung nicht wiedergegeben ist.

Die Expansion wird dadurch bewirkt, daß man das Ventil *B* öffnet und dadurch den Luftraum unter dem Kolben durch weite gläserne Verbindungsröhren von etwa 2 cm Durchmesser mit der Vakuumkammer *C* in Verbindung setzt. Infolgedessen sinkt der Boden der Wolkenkammer plötzlich, bis er plötzlich zum Stillstand gebracht wird, wenn der Kolben auf die mit Gummi belegte Grundplatte aufstößt, an der er infolge des Drucks der Luft in der Wolkenkammer fest haften bleibt. Um das bei jeder Expansion durch die Verbindungsröhren gehende Luftvolumen zu verringern, wurde der Holzzylinder *D* in den Luftraum unterhalb des Kolbens eingesetzt.

Das Ventil wird durch den Fall eines Gewichts *W* geöffnet, das durch eine Auslösungsvorrichtung (vgl. Fig. 3) losgelassen wird. Schließt man das Ventil und öffnet die Verbindung mit der Atmosphäre durch den Quetschhahn *F*, so steigt der Kolben und verringert dadurch das Volumen der Luft in der Wolkenkammer. Mit Hilfe der beiden Quetschhähne *F* und *G* (von denen der letztgenannte an einem mit der Vakuumkammer in Verbindung stehenden Rohre wirkt) kann man den Kolben so einstellen, daß er jedes gewünschte Anfangsvolumen v_1 zwischen der oberen Grenze v_2 — dem Maximalvolumen der Wolkenkammer — und der unteren Grenze liefert, die erreicht wird, wenn der Druck unter dem Kolben Atmosphärendruck ist.

Das Endvolumen v_2 ist stets dasselbe (ungefähr 750 cm^3); das Expansionsverhältnis hängt somit nur vom Anfangsvolumen ab. Eine seitlich an der Wolkenkammer angebrachte Skala gestattet, die Stellung des oberen Kolbenendes abzulesen, und somit das Anfangsvolumen zu bestimmen, da die Querschnittsfläche des Kolbens und das Höchstvolumen v_2 der Wolkenkammer bekannt sind.

Bei der Aufstellung des Apparats wird der Kolben auf die mit Gummi belegte Grundplatte aufgesetzt und der Expansionszylinder darüber gestülpt; währenddessen bleibt ein Loch in der Seitenwand der Wolkenkammer offen, um das Entweichen der eingeschlossenen Luft zu gestatten. Dann wird durch den zu diesem Zwecke für einen

Augenblick geöffneten Hahn F Luft eingeblasen und dadurch der Kolben hinreichend hoch hinaufgetrieben, um die Erzielung der größten verlangten Expansion zu gestatten. Darauf wird die Öffnung in der Wandung der Wolkenkammer verschlossen, und die eingeschlossene Luftmasse bleibt während der nun folgenden Operationen ungeändert.

Die Gelatineschicht unter dem Dache der Wolkenkammer ist durch einen zwischen die Zylinderwand und das Dach eingekitteten Stanniolring mit dem einen Pole einer Sammlerbatterie verbunden, deren anderer Pol durch den Expansionszylinder und den Kolben aus Messing mit der geschwärzten Gelatineschicht auf dem Boden der Wolkenkammer in Verbindung steht. Auf diese Weise kann man in der Wolkenkammer ein annähernd gleichförmiges vertikales elektrisches Feld von jeder beliebigen Stärke aufrecht erhalten.

Den Gelatineüberzug am Dache und an den Wänden stellt man in der Weise her, daß man in die Wolkenkammer, ehe man sie an dem Expansionszylinder befestigt, eine heiße Lösung mit einem Gehalt von ungefähr 4 Proz. Gelatine und 0,1 Proz. Borsäure eingießt und den Überschuß durch Umstülpen des Gefäßes abfließen läßt. Den verbleibenden dünnen Gelatineüberzug läßt man über Chlorkalzium trocknen. Die Wolkenkammer wird mittels Gelatine auf den Expansionszylinder aufgekittet.

Auf die Glasplatte, die den Boden der Wolkenkammer bildet, gießt man eine verhältnismäßig dicke Schicht (etwa 1 mm stark) einer Lösung mit einem Gehalt von 15 Proz. Gelatine, 2 Proz. Borsäure und 3 Proz. chinesischer Tusche; dabei ragen die Messingwände des Kolbens etwa 1 mm über die obere Fläche der Platte hinaus und bilden so ein flaches Gefäß zur Aufnahme der Gelatine, wobei sie zugleich einen wirksamen elektrischen Kontakt mit ihr herstellen. Man läßt die geschwärzte Gelatine nicht trocknen, sondern bedeckt sie sofort, um eine Verdunstung zu vermeiden und sie vor Staub zu schützen, bis sie gebrauchsfertig ist. Die Gelatine wird in allen Fällen zuvor durch Hitze sterilisiert.

Verfahren zur Beleuchtung und zum Photographieren der Wolken.

Wie bei den in meiner letzten Arbeit beschriebenen Versuchen benutze ich für die momentane Beleuchtung der bei der Expansion entstehenden Wolken die Entladung einer Leidener Flasche durch Quecksilberdampf bei Atmosphärendruck. Eine horizontale Quarzglas-

röhre (Fig. 2) von ungefähr 15 cm Länge und etwa 1 mm lichter Weite wird mit Quecksilber gefüllt und auf ihrem mittleren Stück von 4 cm Länge von einer dicht anschließenden, ungefähr 2 mm starken Silberröhre mit einem etwa 1 mm breiten, sich über ihre ganze Länge erstreckenden Schlitz eingeschlossen. Die Silberröhre dient dazu, bei Erhitzung mittels einer kleinen Flamme den eingeschlossenen Teil der Quarzglasröhre auf einer nahezu gleichmäßigen Temperatur zu halten, die hoch genug ist, um das Quecksilber zu verdampfen und somit eine Quecksilberdampf-Funkenstrecke zu bilden. Die Verbindung mit der Leidener Flasche erfolgt durch Platindrähte; diese sind durch die Enden von Glasröhren eingeschmolzen, die mit Quecksilber gefüllt und in die Enden der Quarzglasröhre eingesetzt werden.

Zunächst wird die Quarzglasröhre mit Quecksilber gefüllt, die Endstücke eingesetzt und eine kleine Flamme unter die Silberröhre gestellt. Wenn das Quecksilber, das das von dem Silbermantel um-

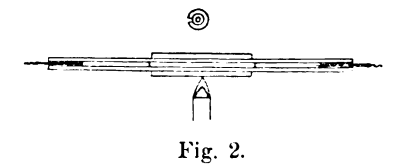


Fig. 2.

gebene Stück der Quarzröhre einnimmt, ganz verdampft worden ist (wobei das überschüssige Quecksilber aus den Enden der Röhre entweicht), findet keine weitere Änderung statt, und die Funkenstrecke ist gebrauchsfertig. Die sehr beträchtlichen Kapillarkräfte, die auftreten, wenn das Quecksilber in den engen Raum zwischen den gläsernen Endstücken und dem diese umschließenden Quarzglasrohr eingezwängt wird, verhindern wirksam die heftigen oszillatorischen Bewegungen, die bei der Verwendung einer derartigen Quecksilberfunkenstrecke leicht die hauptsächliche Störungsquelle bilden.

Die Anordnung, die ich benutzt habe, um den Funken zu zünden, ist im wesentlichen dieselbe, die allgemein bei der Momentphotographie mittels einer Entladung Leidener Flaschen angewandt wird. Die äußeren Belegungen zweier Gruppen von je 4 bis 5 Leidener Flaschen von Gallonengröße[1]), die auf dem Fußboden des Zimmers stehen, sind mit den Polen der Beleuchtungsfunkenstrecke verbunden. Die inneren Belegungen sind mit den Polen einer Wimshurstmaschine und mit

1) Etwa $4\frac{1}{2}$ l. (D. Übers.)

zwei Messingkugeln verbunden, die durch einen die primären Funkenstrecke bildenden Zwischenraum von ungefähr 5 cm voneinander getrennt sind. Wenn die Leidener Flaschen fast auf das Funkenpotential geladen sind, wird eine Metallkugel zwischen die beiden Pole der Primärfunkenstrecke fallen gelassen; infolgedessen geht in beiden Funkenstrecken ein Funke über. Die Kugel, durch deren Fall der Funke hervorgebracht wird, hängt an einem feinen Faden, der gerade stark genug ist, sie zu tragen, von dem Gewicht *W* herab, welches das Ventil des Expansionsapparats betätigt.

Die Anordnung für die Zündung des Funkens zu einer bestimmten Zeit nach der Expansion ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Das

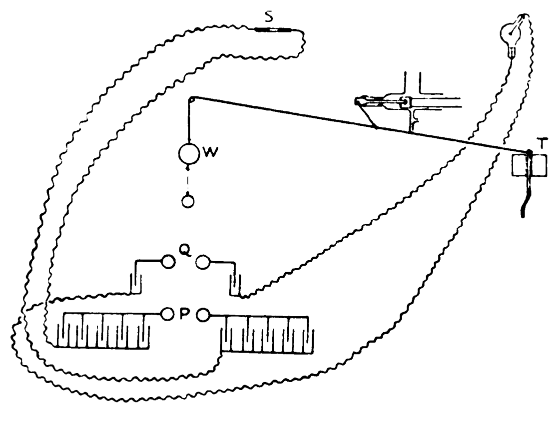


Fig. 3.

Gewicht *W* wird von einer Schnur getragen, die durch einen eisernen Ring in einem festen Halter und weiterhin nahezu horizontal bis zu dem Abzug *T* verläuft, an dem sie mittels einer Schleife befestigt ist. Eine zweite Schnur, die im gegenwärtigen Zustande schlaff hängt, verbindet einen Punkt der ersten Schnur mit dem Ventil des Expansionsapparats. Zieht man den Abzug, so gibt die an ihm befestigte Schnur nach, und das Gewicht fällt so lange, bis die zweite Schnur straff gezogen ist; dann wird das Gewicht plötzlich angehalten, dabei gleichzeitig das Ventil geöffnet und dadurch die Expansion bewirkt. In diesem Augenblick reißt der Faden und die Stahlkugel fällt weiter, geht schließlich durch die primäre Funkenstrecke *P* und läßt den Beleuchtungsfunken bei *S* übergehen. Die in der Figur dargestellte

obere Funkenstrecke Q wurde nur bei den Versuchen mit Röntgenstrahlen benutzt.

Bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuchen nahm die Linse der Kamera immer eine der beiden in Fig. 4, (*a*) und (*b*), schematisch dargestellten Stellungen ein. In (*a*) bezeichnet der kleine Kreis einen Querschnitt durch ein schmales Bündel ionisierender Strahlen, die einen Durchmesser der Wolkenkammer schneiden. Die Kamera steht in horizontaler Richtung senkrecht zum ionisierenden Strahlenbündel. Die Quecksilberfunkenstrecke befindet sich in S, im Hauptbrennpunkte einer ungefähr 20 cm langen und 2 cm starken Zylinderlinse mit einer Brennweite von ungefähr 3 cm. Bei dieser Anordnung wird die ganze Wolke beleuchtet, die das ionisierende Strahlenbündel auf einer beträchtlichen Strecke erzeugt; dabei bildet die Richtung des einfallenden Lichts mit der Achse der Kamera einen verhältnismäßig kleinen Winkel (nämlich ungefähr 25°).

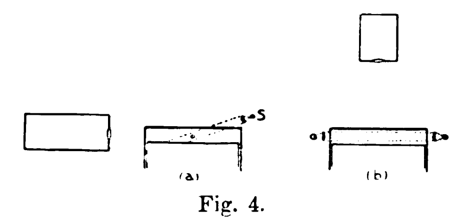


Fig. 4.

Die Anordnung (*b*) habe ich hauptsächlich bei den α-Strahlen angewandt. Diese geben Wolken von hinreichender Dichte, um eine große Menge Licht senkrecht zum beleuchtenden Strahlenbündel zu zerstreuen. Die Linse der Kamera steht vertikal über der Mitte der Wolkenkammer; mit Hilfe zweier ähnlicher Funkenstrecken (die in Reihe geschaltet sind), von denen jede im Hauptbrennpunkte einer ähnlichen Zylinderlinse, wie sie bei (*a*) benutzt wurde, steht, wird dann eine etwa 2 cm in vertikaler Richtung starke Schicht beleuchtet, die sich über die ganze Fläche des Gefäßes erstreckt.

Die Linse, die ich benutzt habe, ist eine „Isostigmarlinse" von Beck, deren ganze mit F: 5,8 bezeichnete Apertur ich ausgenutzt habe. Ich verwandte „Monarchplatten" von Ilford.

Ionisierung durch α-Strahlen.

(Vergleiche hierzu Fig. 5—10 auf Tafel I und II.)

Fig. 5 (Tafel I) ist eine typische Photographie der Wolke, die man bei der Expansion erhält, wenn man eine winzige Menge Radium

auf die Spitze eines in die Wolkenkammer hineinragenden Drahts bringt. Zwischen Dach und Boden wurde eine Potentialdifferenz von 40 Volt unterhalten, wobei das Dach auf dem höheren Potential war. Die Kamera war so aufgestellt, daß ihre Achse vertikal stand, und es wurde ein etwa 2 cm tiefer horizontaler Querschnitt durch die Wolkenkammer beleuchtet (Anordnung (*b*) in Fig. 4). Die β-Strahlen sind auf den bei dieser Beleuchtungsart erhaltenen Photographien nicht sichtbar.

Die schmalen, scharf definierten Strahlen auf diesen Photographien sind Wolken, die sich längs der Bahnen solcher α-Teilchen kondensiert haben, welche nach der Expansion durch die übersättigte Luft hindurchgegangen sind, so daß die Ionen sehr wenig Zeit gehabt haben, ihre Beweglichkeit durch Kondensation von Wasser an ihnen einzubüßen. Die diffusen Strahlen sind Wolken, die sich an solchen Ionen kondensiert haben, die durch α-Teilchen entbunden worden sind, welche die Luft vor ihrer Expansion durchlaufen haben, so daß die Ionen Zeit gehabt haben, vor der Bildung der Wolke zu diffundieren. Je schwächer das elektrische Feld ist, um so größer ist das höchste mögliche Alter und demzufolge der Diffusionsgrad der etwa vorhandenen Bahnen; bei einer Potentialdifferenz von nur zwei bis drei Volt bilden sich bei der Expansion breite, fingerartige Wolken.

α-Strahlen, die nach der Expansion hindurchgehen, können nur dann sichtbare Fährten hinterlassen, wenn der Übersättigungsgrad noch genügend groß bleibt, um die Kondensation von Wasser an den Ionen zu veranlassen. In der unmittelbaren Nachbarschaft der bereits auf einer älteren Bahn kondensierten Wolke kann die übrigbleibende Übersättigung unzureichend sein, um eine Kondensation zu verursachen, obwohl anderswo das α-Teilchen eine sichtbare Fährte hinterlassen kann. Dies ist zweifellos die Erklärung für die Tatsache, daß die meisten der scharf definierten Spuren erst in ziemlich beträchtlicher Entfernung vom Radium zu beginnen scheinen; die diffusen Spuren der im Augenblick der Expansion gebildeten Wolken sind dann in der Nähe der Strahlenquelle so dicht zusammengedrängt, daß ein nach der Expansion ausgeschleudertes α-Teilchen wenig Chance hat, die Übersättigung, die erforderlich ist, um seine Fährte sichtbar zu machen, zu finden, ehe es eine gewisse Entfernung zurückgelegt hat.

Außer auf den Photographien, die sehr bald nach der Einbringung des Radiums aufgenommen worden sind, erscheinen auch die Spuren von α-Teilchen aus der Emanation und späteren radioaktiven Produkten. Fig. 8 auf Tafel I ist eine Photographie der Wolke, die sich

durch Expansion gebildet hat, nachdem der mit Radium beschickte Draht einige Tage lang in der Wolkenkammer gewesen und dann wieder entfernt worden war; man sieht α-Strahlen nach allen Richtungen verlaufen. Zuweilen kann man beobachten, wie eine scharf definierte Fährte eine oder mehrere diffuse kreuzt, und dann ist sie häufig für einige kurze Strecken zu beiden Seiten des diffusen Strahls unsichtbar, da wegen früherer Kondensation an den Ionen der älteren Spur die erforderliche Übersättigung nicht erreicht wurde.

Für manche Zwecke (beispielsweise, wenn es sich darum handeln würde, die Reichweiten der α-Strahlen zu untersuchen) würde es notwendig sein, genau zu wissen, ob das α-Teilchen, das eine gegebene Spur hervorruft, vor oder nach der Expansion hindurchgegangen ist, da die Dichte der durchlaufenen Luft in beiden Fällen verschieden ist. Die Dimensionen der Spuren solcher α-Teilchen, die vor der Expansion hindurchgehen, werden zwischen der Entbindung der Ionen und dem Niederschlag von Wasser auf diesen verändert; da aber die Verschiebung der Luft überall nahezu in vertikaler Richtung erfolgt, so bleiben die horizontalen Dimensionen nahezu unberührt. Auf den Photographien wird man bemerken, daß die diffusen Strahlen kürzer sind als die scharf umrissenen Strahlen, im Einklang mit der größeren Dichte der Luft im Augenblick des Durchgangs des α-Teilchens.

Es bietet keine Schwierigkeit, sich zu vergewissern, daß die α-Teilchen, deren Spuren man gerade photographiert, entweder alle vor oder alle nach der Expansion hindurchgegangen sein müssen. Man braucht nur an dem Kolben unmittelbar vor der Strahlenquelle eine vertikale Platte (ich benutzte eine 2 mm dicke Glasplatte) zu befestigen, in der ein horizontaler Schlitz so angebracht ist, daß er entweder vor oder nach der Expansion mit der strahlenden Spitze auf gleicher Höhe steht. Fig. 6 auf Tafel I ist eine unter den letztgenannten Versuchsbedingungen aufgenommene Photographie; die diffusen Spuren fehlen hier. Dieses Verfahren läßt sich natürlich auf die Untersuchung der von der Emanation in der Wolkenkammer ausgehenden Strahlung nicht anwenden.

Wie aus den Photographien ersichtlich sein wird, verlaufen die α-Strahlen im allgemeinen auf dem größeren Teile ihrer Länge geradlinig, sind aber auf den letzten 2 mm ihrer Bahn alle umgebogen, und zwar häufig plötzlich. Plötzliche Knickungen um beträchtliche Winkel sieht man viel früher im Verlaufe einiger der Strahlen.

In Fig. 7 auf Tafel I ist eine Vergrößerung einer besonders interessanten Fährte zu sehen. Hier sieht man zwei durchaus plötz-

liche Knickungen, die erste um etwa $10^1/_2{}^0$, die zweite um etwa 43^0. An dem zweiten Knick findet sich ein gut ausgeprägter Sporn, der sich schwer anders deuten läßt, als daß er von Ionisation infolge Rückstoßes des Atoms herrührt, durch dessen Anprall die Bahn des α-Teilchens plötzlich verändert worden ist. (Abgesehen von diesem Sporn zeigt dieser α-Strahl eine erstaunliche Ähnlichkeit mit einem α-Strahl, den Herr Bragg[1]) konstruiert hat, um die von ihm als wahrscheinlich erachteten Formen von α-Strahlen zu veranschaulichen.)

Abgesehen von diesen plötzlichen Knickungen ist in manchen der Spuren eine gewisse Krümmung zu sehen. In manchen Fällen, wo die Krümmung nahe an den Wänden der Wolkenkammer auftritt, ist sie sicherlich ein unechter Effekt, der von einer Verschiebung der Bahnen durch Luftbewegung oder von optischer Verzerrung infolge Dickerwerdens der Gelatine am Umfange des Dachs herrührt. Wo sie jedoch in nicht großer Entfernung von der Mitte der Wolkenkammer auftritt, ist sie wahrscheinlich echt und weist auf eine Abweichung des α-Teilchens durch wiederholte kleine Ablenkungen hin. Im letzten Millimeter der Bahn ist im allgemeinen eine unverkennbar echte Krümmung vorhanden.

Die Photographien liefern somit den Beweis für zwei verschiedene Weisen, auf welche die α-Teilchen beim Durchgange durch Luft „zerstreut" werden. Rutherford[2]) hat sie „einfache" bzw. „zusammengesetzte" Zerstreuung („single" bzw. „compound" scattering) genannt. Und die Zerstreuung von großem Betrage bei den α-Strahlen beruht, wie dies Rutherford behauptet hat, hauptsächlich auf dem ersteren Vorgange, d. h. sie ist das Ergebnis einzelner Ablenkungen um beträchtliche Winkel und nicht ein kumulativer Effekt, der von einer sehr großen Zahl winziger Ablenkungen herrührt.

Wenn die α-Strahlen von der Emanation ausgehen, so ist es möglich, die ganze Bahn eines α-Teilchens, mit Einschluß von Anfang und Ende, zu photographieren. Das Ende ist ohne weiteres an seinem charakteristischen Knick oder Haken kenntlich. In den Fig. 8 und 9 auf Tafel I sind die Bahnen zweier Teilchen dargestellt, von denen jedes seine Bahn in der beleuchteten Schicht vollendet hat. In beiden Fällen sieht man, wie der Anfang der Fährte durch einen verbreiterten

---

1) Archives of the Röntgen Rays, April 1911.
2) Phil. Mag. (6) 21, 669, 1911.

Kopf bezeichnet wird, in welchem die Wolke eine größere Dichte hat als anderswo. Dies mag eine Ionisierung durch den Rückstoß des Atoms darstellen, aus dem das α-Teilchen entwichen ist. Derselbe charakteristische Kopf erscheint an den Stellen, die vermutlich die Anfänge anderer, offenbar verkürzter Bahnen sind, deren Enden außerhalb der beleuchteten Schicht liegen.

Von den zwei vollständigen Bahnen von α-Strahlen aus der Emanation hat die eine eine Länge von 4,3 cm (auf 760 mm und 15^0 C reduziert), in guter Übereinstimmung mit dem gewöhnlich angenommenen Werte für die Reichweite. Die andere Bahn ist anscheinend etwas kürzer, etwa 3,8 cm lang, und zwar beruht der niedrige Wert auf einer Verkürzung.

Einige Photographien von α-Strahlspuren wurden aufgenommen, während die Kamera in der seitlichen Stellung war und die Beleuchtung schräg erfolgte, entsprechend der Anordnung (a) der Fig. 4. Der Draht mit dem Radium an der Spitze war von einer etwa 1 mm weiten Glasröhre umgeben, die am Ende offen war und ungefähr 1 cm weit über das Radium hinausragte. Der Zweck dieser Röhre war, die Strahlen auf ein mäßig enges Bündel zu begrenzen, dessen Achse in der Ebene lag, auf welche die Kamera eingestellt war.

Ein Beispiel einer auf diese Weise erhaltenen Photographie zeigt Fig. 10 auf Tafel II; diese Figur ist eine Vergrößerung des Originalnegativs. Man sieht die Bahn eines α-Teilchens nahe dem unteren Rande des Bildes. Einige von den Ionen scheinen ihre Beweglichkeit in der übersättigten Atmosphäre lange genug beibehalten zu haben, um imstande zu sein, unter der Wirkung des elektrischen Feldes eine Strecke weit zu wandern, ehe sie zu Tropfen wurden; auf diese Weise gaben sie Veranlassung zu einem vertikalen Blatt oder einem Vorhange von Tropfen. Der Effekt ist am stärksten ausgeprägt über der Hauptbahn, d. h. auf der Seite, nach welcher die negativen Ionen wandern würden.

Es ist mir bisher noch nicht gelungen, Photographien zu erhalten, auf denen sämtliche Tropfen auf einer bekannten Strecke der Wolkenfährte, die ein α-Teilchen zurückgelassen hat, gezählt werden konnten. Es würde offenbar von Interesse sein, nach einem derartigen unmittelbaren Verfahren die Anzahl der von einem α-Teilchen erzeugten Ionen zu bestimmen.

Ionisierung durch β-Strahlen.

(Vergleiche hierzu Tafel II.)

Wenn die Kamera sich in seitlicher Stellung befindet, und man schräge Beleuchtung anwendet, hinterlassen die einzelnen Wolkenteilchen, solange sie nicht zu dicht beieinander sind, um aufgelöst werden zu können, getrennte Bilder auf der photographischen Platte. Es ist daher möglich, die Bahn irgendeines ionisierenden Teilchens zu photographieren, mag auch die Anzahl der auf jedem Zentimeter seiner Bahn erzeugten Ionen noch so klein sein.

Einige Photographien von β-Strahlfährten wurden zugleich mit denen der α-Strahlen im Verlaufe der eben beschriebenen Versuche erhalten. Die Fig. 10, 12 und 13 auf Tafel II sind auf diese Weise erhalten worden. Fig. 11 zeigt, was sich ergibt, wenn man ein schmales γ-Strahlenbündel durch die Wolkenkammer schickt. In diesem Falle sind die Bahnen zweifellos die der β-Strahlen, die in den Wandungen des Gefäßes ihren Anfang nehmen.

Die nahezu geradlinige Fährte in den Fig. 12 und 13 (die wirkliche Länge der photographierten Spur beläuft sich auf etwa 4 cm) ist offenbar die eines β-Teilchens im früheren Stadium seiner freien Existenz, wo seine Geschwindigkeit noch sehr hoch ist. Das zeigt sich nicht nur an der Geradlinigkeit ihrer Bahn, sondern auch an der sehr geringen Ionisierung längs dieser. Die Verteilung der Ionisierung längs der Bahn ist interessant. Auf beträchtliche Strecken treten die Ionen hauptsächlich paarweise auf, aber hier und da scheinen 20 bis 30 in einer eng gedrängten Gruppe entbunden worden zu sein. (Eine ähnliche Verteilung erscheint an einem zweiten annähernd geradlinigen Strahl, der den erstgenannten schneidet.) Die Gruppen zeigen eine Eigentümlichkeit, der man auch in den Wolken begegnet, die sich an den von Röntgenstrahlen erzeugten Kathodenstrahlen kondensieren, wenn man ein passendes Expansionsverhältnis anwendet. Während die negativen Ionen zu einem dichtgedrängten Haufen von Tropfen Anlaß gegeben haben, sind die positiven Ionen von dem elektrischen Felde ausgezogen worden, ehe sie ihre Beweglichkeit verloren haben, und liefern so das Bild eines aus der negativen Wolke fallenden Tropfenschauers.

Wenn wir die Haufen fortlassen, so beläuft sich die Anzahl der Ionen auf der Spur auf etwa 32, d. h. auf 16 Paar auf 1 cm bei Atmosphärendruck. Wenn wir die Gruppen mit berücksichtigen, so wird die Anzahl der Ionen per Zentimeter ungefähr verdoppelt; das

ergibt eine Zahl, die nicht sehr viel niedriger ist als die Schätzung von 48 Paar per Zentimeter, zu der Eve[1]) nach indirekten Methoden gelangt ist.

Das Auftreten der Ionengruppen oder Ionenhaufen läßt sich als ein Zeichen dafür deuten, daß in gewissen Fällen die von einem β-Teilchen mit großer Geschwindigkeit aus einem Atom entbundene Korpuskel ihrerseits genügend Energie besitzen kann, um auf eine sehr kurze Strecke hin zu ionisieren. Die β-Strahlen in Fig. 11 haben offenbar eine geringere Geschwindigkeit, denn sie erzeugen eine viel stärkere Ionisierung auf einem Zentimeter und werden viel leichter abgelenkt.

Eine noch spätere Stufe mit geringerer Geschwindigkeit haben die Teilchen erreicht, welche die plötzlich endenden, aufgerollten Spuren liefern, die in Fig. 10 und Fig. 12 zu sehen sind. Diese Enden der β-Strahlen lassen sich von den durch Röntgenstrahlen in Luft erzeugten Kathodenstrahlen, wie sie auf den folgenden Tafeln zu sehen sind, nicht unterscheiden.

Man wird bemerken, daß die photographierten β-Strahlen keine plötzlichen Ablenkungen zeigen wie die α-Strahlen; sie zeigen aber, außer solange die Geschwindigkeit sehr hoch bleibt, eine allmähliche Biegung, aus der sich große Ablenkungen ergeben. Die Zerstreuung der β-Strahlen gehört somit hauptsächlich oder ganz und gar der kumulativen oder „zusammengesetzten" Art an, denn sie beruht auf einer großen Anzahl aufeinander folgender Ablenkungen, von denen jede einzelne für sich unmerklich ist.

Ionisierung durch Röntgenstrahlen.

(Vergleiche hierzu Tafel III, IV und V.)

Die Röntgenröhre wurde durch die Entladung einer Leidener Flasche erregt, die in den meisten Fällen zeitlich so bemessen war, daß die Strahlen die Wolkenkammer unmittelbar nach der Expansion durchdrangen, während sich das Gas im übersättigten Zustande befand. Die Ionen hatten somit sehr wenig Zeit, zu diffundieren, ehe sie durch die Kondensation von Wasser an ihnen festgelegt wurden.

Die Pole der oberen Funkenstrecke Q in Fig. 3 (Seite 39) wurden mit den inneren Belegungen zweier Leidener Flaschen verbunden, deren äußere Belegungen mit der Crookesschen Röhre verbunden waren.

---

1) Phil. Mag. (6) **22**, 551, 1911.

Die inneren Belegungen waren ferner durch Glasröhren mit Wasserfüllung mit den Polen der Wimshurstmaschine verbunden. Die Stahlkugel rief bei ihrem Fall zunächst die Röntgenstrahlenentladung und danach den Beleuchtungsfunken hervor; die Wasserröhren hatten nämlich einen genügend hohen Widerstand, um zu verhindern, daß die den Beleuchtungsfunken liefernden Leidener Flaschen sich entluden, während die Kugel die obere Funkenstrecke durchlief; sie leiteten aber gut genug, um die gleichzeitige Aufladung beider Flaschengruppen mit Hilfe der Wimshurstmaschine zu gestatten.

Der Augenblick des Auftretens des Röntgenstrahlenblitzes im Verhältnis zur Expansion wurde durch Veränderung der Länge des Fadens eingestellt, an dem die Stahlkugel hängt. Es wurde die Fadenlänge ausprobiert, die erforderlich war, um die Röntgenstrahlenentladung gleichzeitig mit der Vollendung der Expansion erfolgen zu lassen; damit wußte man, daß bei einer kürzeren Fadenlänge die Röntgenstrahlen nach der Expansion hindurchgehen würden. Um diese Vorversuche auszuführen, entfernte ich die Röntgenröhre und verband die sie bedienenden Drähte statt dessen mit der Quecksilberfunkenstrecke; auf diese Weise gingen während des Falls der Kugel zwei Beleuchtungsfunken durch den Quecksilberdampf, und der Zeitraum zwischen ihnen war derselbe wie der zwischen dem Röntgenstrahlenblitz und dem Beleuchtungsfunken bei derselben Fadenlänge beim gewöhnlichen Gebrauch des Apparats. Es wurde eine Reihe von Photographien bei verschiedenen Fadenlängen aufgenommen; dabei war die Kamera horizontal aufgestellt und auf einen an dem Kolben angebrachten Zeiger eingestellt. Ein einziges Bild des Zeigers auf der photographischen Platte zeigte an, daß die Expansion vor dem Übergange des ersten Funkens vollendet worden war; ein doppeltes Bild ergab sich, wenn der erste Funke überging, ehe die Expansion vollendet war. Diese Photographien gaben auch Aufschluß über die Expansionsgeschwindigkeit; es ergab sich, daß diese innerhalb etwa $1/50$ Sekunde vollendet wurde.

Die Crookessche Röhre wurde in einem zwischen 30 und 70 cm wechselnden Abstande von einer ungefähr 1,2 cm im Durchmesser großen Öffnung in der Wand der Wolkenkammer befestigt. Diese Öffnung war mit einer 0,38 mm dicken Quarzplatte verschlossen. Das Quarzfenster wurde benutzt, weil es zufällig für einen anderen Zweck dienlich war. Die Strahlen gingen durch einen engen zylindrischen Kanal von meistens 2 mm lichter Weite in einem etwa 5 cm dicken Bleiklotz, der dicht an das Quarzfenster herangestellt war. Zum

Schutze der übrigen Wolkenkammer gegen die Strahlen waren auch Bleischirme eingeschaltet. Die Kamera nahm die Stellung von Fig. 4 (*a*) ein. Auf diese Weise wurde ein horizontales zylindrisches Röntgenstrahlenbündel mitten durch die Wolkenkammer geschickt, und zwar war es in solchem Abstande von der Kamera, daß die lineare Vergrößerung eine etwa 2,45fache war. Zur Vermeidung einer Verzerrung durch die zylindrische Wandung der Wolkenkammer war ein 5 cm langes Stück des Zylinders fortgenommen und durch eine planparallele Glasplatte ersetzt worden.

Photographien einiger typischer Röntgenstrahlenwolken sind auf Tafel IV und V wiedergegeben. In allen Fällen (mit alleiniger Ausnahme der Fig. 18) gingen die Strahlen durch das übersättigte Gas, und zwar verliefen die Vorgänge in folgender Reihenfolge: 1. Erzeugung des Übersättigungszustands durch plötzliche Expansion; 2. Entladung der Leidener Flaschen durch die Crookessche Röhre und dadurch bewirkte Ionisierung in der Wolkenkammer; 3. Kondensation von Wasser an den Ionen; 4. Übergang des Beleuchtungsfunkens, der eine Photographie der an den Ionen kondensierten Wolke lieferte.

Die Potentialdifferenz zwischen Deckel und Boden der Wolkenkammer betrug in manchen Fällen 40 Volt, in anderen nur 4 Volt; dabei war der Deckel immer positiv.

In den meisten Fällen lag das Expansionsverhältnis zwischen 1,33 und 1,36; d. h. es war beträchtlich größer als der Mindestwert (annähernd 1,31), der erforderlich ist, um sowohl an den positiven als auch an den negativen Ionen Kondensation hervorzurufen (der Mindestwert für den letzteren Fall ist 1,25); es war aber niedriger als das zur Erzeugung dichter Wolken bei Abwesenheit von Ionen erforderliche ($v_2/v_1 = 1,38$). Unter diesen Verhältnissen sind, wie die Photographien zeigen, die Bahnen der durch die Röntgenstrahlen in dem Gase erzeugten Kathoden- oder β-Strahlteilchen sehr scharf definiert; die Ionen werden nämlich durch Kondensation von Wasser an ihnen festgelegt, ehe sie Zeit gehabt haben, zu diffundieren, oder unter der Einwirkung des elektrischen Feldes eine irgendwie beträchtliche Strecke zu durchwandern.

Die nachstehenden Eigentümlichkeiten gehören zu den auffälligeren der Photographien, von denen die Fig. 14 bis 17 auf Tafel III einige wenige Beispiele aus einer beträchtlichen Zahl unter diesen Bedingungen aufgenommener sind.

1. Man sieht Kathoden- oder β-Strahlen von Punkten auf der Bahn des primären Röntgenstrahlenbündels ausgehen, und viele von

ihnen erstrecken sich über einige Entfernung außerhalb dieser Bahn.

2. Es findet sich kein Anzeichen irgendeiner Einwirkung der Röntgenstrahlen auf das Gas, abgesehen von der Erzeugung korpuskularer Strahlung; die Bahn des primären Röntgenstrahlenbündels ist einzig und allein dadurch erkennbar, daß sie das Gebiet ist, von dem die β-Strahlen ihren Ausgang nehmen. Auf einigen Photographien erscheinen allerdings über das ganze von dem Funken beleuchtete Gebiet Tropfen, die man als Darstellungen seitens der Röntgenstrahlen entbundener Ionen auffassen könnte, aber diese zeigen keine Konzentration längs der Bahn des Primärstrahlenbündels, und sie erscheinen überdies in gleicher Anzahl auf Vergleichsaufnahmen, die unter sonst gleichen Bedingungen, aber ohne jegliche Röntgenstrahlenentladung gemacht wurden. Meiner Meinung nach unterliegt es keinem Zweifel, daß diese zerstreuten Tropfen an ungeladenen Kernen von ähnlicher Art kondensiert sind wie die durch schwaches ultraviolettes Licht und gewisse Metalle hervorgebrachten, zu deren Auffangen eine ähnliche Expansion erforderlich ist. Sie scheinen von einer chemischen Wirkung herzurühren, bei welcher eine gewisse Spur von Verunreinigung eine wesentliche Rolle spielt, denn sie sind viel zahlreicher, wenn die Luft in dem Apparat kürzlich erneuert worden ist.

Die Ionisierung durch Röntgenstrahlen scheint demnach, wie Bragg vermutet hat, ein vollkommen sekundärer Prozeß zu sein, außer insofern, als man sagen kann, daß jeder in dem Gase erzeugte Kathodenstrahl die Bildung eines Ionenpaares durch die Röntgenstrahlung anzeigt.

3. Die Anzahl der in Luft auf einer bekannten Strecke eines begrenzten Röntgenstrahlenbündels erzeugten Kathodenstrahlen läßt sich nach dieser Methode leicht zählen.

4. Die bisher benutzte Röntgenstrahlung war heterogen. Es ist daher zu erwarten, daß die Kathodenstrahlen verschieden lang sein werden. Eine häufig vorkommende Länge war, auf Atmosphärendruck bezogen, längs der Bahn gemessen, $^3/_4$ bis 1 cm, oder in einer geraden Linie vom Anfang der Bahn bis zu ihrem Ende gemessen, ungefähr die Hälfte dieser Beträge. Es kamen jedoch auch Bahnen bis zu 2 cm Länge vor.

5. Die Strahlen zeigen zweierlei verschiedene Arten von Ablenkung als Ergebnis ihrer Begegnungen mit den Atomen des Gases: „einfache“ und „zusammengesetzte“ Zerstreuung nach Rutherford. Die allmähliche oder kumulative Abweichung, die von aufeinanderfolgenden Ablenkungen von sehr geringem Betrage herrührt, ist in-

dessen im vorliegenden Falle der bei weitem wichtigere Faktor für die Verursachung der Zerstreuung, denn sämtliche Strahlen zeigen eine sehr starke Krümmung, während nur ein kleiner Teil von ihnen plötzliche Knicke aufweist. Wenn plötzliche Ablenkungen auftreten, so handelt es sich häufig um große Winkel von 90° und darüber.

6. Die Strahlen streben, wenn sie sich dem Ende nähern, sich mehr und mehr zu biegen, und das wirkliche Ende jeder Wolkenspur ist zu einer Art Kopf erweitert, möglicherweise aus dem Grunde, daß die Bahn der Korpuskel schließlich eine äußerst unregelmäßige Gestalt annimmt.

7. In vielen der Photographien finden sich Wolkenspuren, die wenigstens auf einem Teile ihrer Länge genügend scharf eingestellt gewesen sind, um die einzelnen Tropfen zu zeigen und daher die Zählung der Ionen zu gestatten, an denen diese sich kondensiert haben. Eine Vergrößerung einer solchen Bahn ist in Fig. 19 auf Tafel IV dargestellt; die Anzahl der Ionen auf ein Zentimeter dieser Spur beläuft sich auf etwa 278, das kommt 376 Ionen oder 188 Ionenpaaren bei Atmosphärendruck gleich. Diese Anzahl scheint für die mittleren Teile der Bahnen, d. h. ungefähr 5 mm vom Ende entfernt, recht typisch zu sein. Unter 12 derartigen Zählungen war die kleinste erhaltene Zahl 150 Paare per Zentimeter (unter Atmosphärendruck) — dieser Wert bezieht sich auf den Anfang des Strahls —; der größte Wert war 2160 Paare per Zentimeter auf dem letzten halben Millimeter des Strahls.

8. Die Kathodenstrahlen scheinen nach allen Richtungen auszugehen. Ich habe noch keine systematische statistische Untersuchung in Angriff genommen, wie sie erforderlich sein würde, um das Häufigkeitsverhältnis der verschiedenen Anfangsrichtungen der Strahlen in bezug auf die Fortpflanzungsrichtung der Röntgenstrahlen zu bestimmen.

Wenn das Expansionsverhältnis kleiner ist als etwa 1,33, so beginnen die Spuren der Kathodenstrahlenwolken an Schärfe einzubüßen, wie dies die Photographien auf Tafel IV und V zeigen. Bei Expansionsverhältnissen zwischen 1,31 und 1,33 werden die positiven Ionen durch das elektrische Feld zerstreut, ehe sie festgelegt werden; dann bringen sie die Bilder hervor, die aussehen wie ein Schauer von Tropfen, die aus den einzelnen Spuren fallen; dabei sind die einzelnen Spuren noch durch die negativen Ionen bezeichnet. Wenn die Expansion unter den zum Auffangen der positiven Ionen erforderlichen Wert sinkt, so beginnen die negativen Ionen eine ähnliche Zerstreuung unter der Ein-

wirkung des elektrischen Feldes zu zeigen, und schließlich hören die Wolken, während die Expansion noch beträchtlich größer ist als die zum Auffangen negativer Ionen erforderliche, auf, irgendwelches Bild der ursprünglichen Bahn der Korpuskel zu liefern. Um die Gestalt der Bahn eines ionisierenden Teilchens so genau wie möglich zu erhalten, muß das Expansionsverhältnis größer sein als 1,33; andererseits hat für die Zählung der Ionen eine kleinere Expansion Vorteile. Eine Expansion, die eben zu klein ist, um positive Ionen zu fangen, ist vielleicht für die Zählung der Ionen die beste; nur an Photographien, die unter solchen Bedingungen erhalten worden waren, konnte die Ionisierung an den Enden der Spuren bestimmt werden.

Wenn die Röntgenstrahlen vor der Expansion der Luft durch die Wolkenkammer geschickt werden, so erhält man verwaschene Doppelspuren, weil die positiven und die negativen Ionen durch das elektrische Feld getrennt werden und sowohl an den positiven als an den negativen Fährten eine gewisse Diffusion auftritt (Fig. 18 auf Tafel IV). Es wäre interessant gewesen, nach dieser ganz direkten Methode zu prüfen, ob die Anzahl der entbundenen positiven und negativen Ionen dieselbe ist, oder mit anderen Worten, ob das positive und das negative Ion gleiche Ladungen tragen, eine Frage, die durch gewisse Versuche von Townsend aufgeworfen worden ist. Leider ist es mir bisher nur gelungen, auf den Negativen ein paar sehr kurze Stücke solcher Doppelspuren zu erhalten, auf die gleichzeitig scharf eingestellt war, und die keine Komplikationen infolge Übereinanderlagerung mit anderen Spuren zeigten. Diese kurzen Stücke zeigen indessen Gleichheit der Anzahl positiver und negativer Ionen, und zwar enthielten, um ein Beispiel zu wählen, die positive und die negative Wolke je 30 bis 31 Tropfen; es ist nämlich in ein oder zwei Fällen einigermaßen unsicher, ob ein Bild auf der Platte einen Tropfen darstellt oder zwei.

Die vorliegenden Versuche sind im Cavendish-Laboratorium ausgeführt worden. Ich habe Herrn F. Lincoln und seinen Mitarbeitern in der Werkstatt für ihre höchst wirksame Hilfe beim Bau der Apparatur zu danken.

Beschreibung der Tafeln.

Die Bilder sind Photographien von Wolken, die sich an Ionen kondensiert haben, welche durch Strahlen verschiedener Art in feuchter

Luft entbunden worden sind. Im folgenden ist ϱ_1 die Dichte der Luft vor der Expansion (bezogen auf gesättigte Luft bei 15° C und 760 mm), ϱ_2 die Dichte nach der Expansion, v_2/v_1 das Expansionsverhältnis, V die Potentialdifferenz zwischen Dach und Boden der Wolkenkammer, und M die Vergrößerung. In allen Fällen war das Dach der Wolkenkammer positiv, so daß die positiven Ionen abwärts, die negativen aufwärts wanderten.

Tafel I.

Ionisierung durch α-Strahlen.

Achse der Kamera vertikal; eine 2 cm dicke horizontale Schicht durch den Quecksilberfunken beleuchtet.

Fig. 5: α-Strahlen von Radium. Einige der α-Teilchen haben die Luft vor der Expansion durchlaufen, andere nach der Expansion.
$\varrho_1 = 0{,}98$; $v_2/v_1 = 1{,}36$; $\varrho_2 = 0{,}72$; $V = 40$ Volt; $M = 1/2{,}18$.

Fig. 6: α-Strahlen von Radium. Die α-Strahlen haben sämtlich die Luft nach der Expansion durchlaufen.
$\varrho_1 = 0{,}97$; $v_2/v_1 = 1{,}33$; $\varrho_2 = 0{,}73$; $V = 40$ Volt; $M = 1{,}05$.

Fig. 7: α-Strahlen von Radium. Vergrößerung eines Teils von Fig. 6.
$\varrho_1 = 0{,}97$; $v_2/v_1 = 1{,}33$; $\varrho_2 = 0{,}73$, $V = 40$ Volt; $M = 2{,}57$.

Fig. 8: α-Strahlen von Radiumemanation und aktivem Niederschlag.
$\varrho_1 = 1{,}00$; $v_2/v_1 = 1{,}36$; $\varrho_2 = 0{,}74$; $V = 40$ Volt; $M = 1/1{,}24$.

Fig. 9: Ein vollständiger α-Strahl aus Radiumemanation.
$\varrho_1 = 0{,}97$; $v_2/v_1 = 1{,}36$; $\varrho_2 = 0{,}71$; $V = 40$ Volt; $M = 1{,}16$.

Tafel II.

Ionisierung durch α- und β-Strahlen.

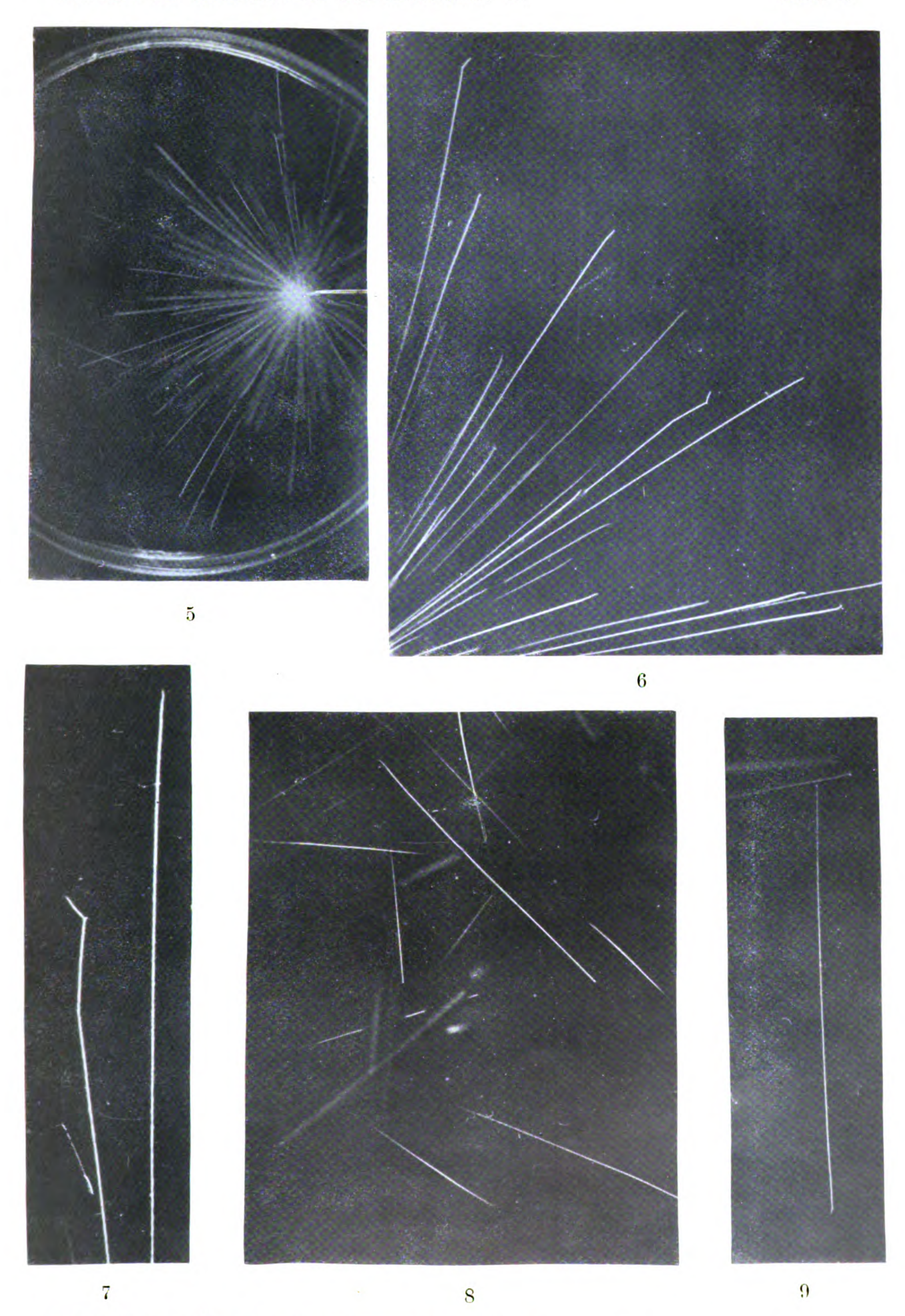
Die Strahlenquelle ist rechts vom Bilde. Achse der Kamera horizontal (Anordnung 4 (a)).

Fig. 10: α- und β-Strahlen von Radium.
$\varrho_1 = 0{,}98$; $v_2/v_1 = 1{,}33$; $\varrho_2 = 0{,}74$; $V = 30$ Volt; $M = 6{,}0$.

Fig. 11: Durch γ-Strahlen erzeugte β-Strahlen.
$\varrho_1 = 1{,}00$; $v_2/v_1 = 1{,}34$; $\varrho_2 = 0{,}75$; $V = 40$ Volt; $M = 6{,}0$.

Fig. 12: β-Strahlen von Radium.
$\varrho_1 = 0{,}99$; $v_2/v_1 = 1{,}31$; $\varrho_2 = 0{,}76$; $V = 40$ Volt; $M = 2{,}45$.

Fig. 13: β-Strahlen. Vergrößerung eines Teils von Fig. 3.
$\varrho_1 = 0{,}99$; $v_2/v_1 = 1{,}31$; $\varrho_2 = 0{,}76$; $V = 40$ Volt; $M = 6{,}0$.



5

6

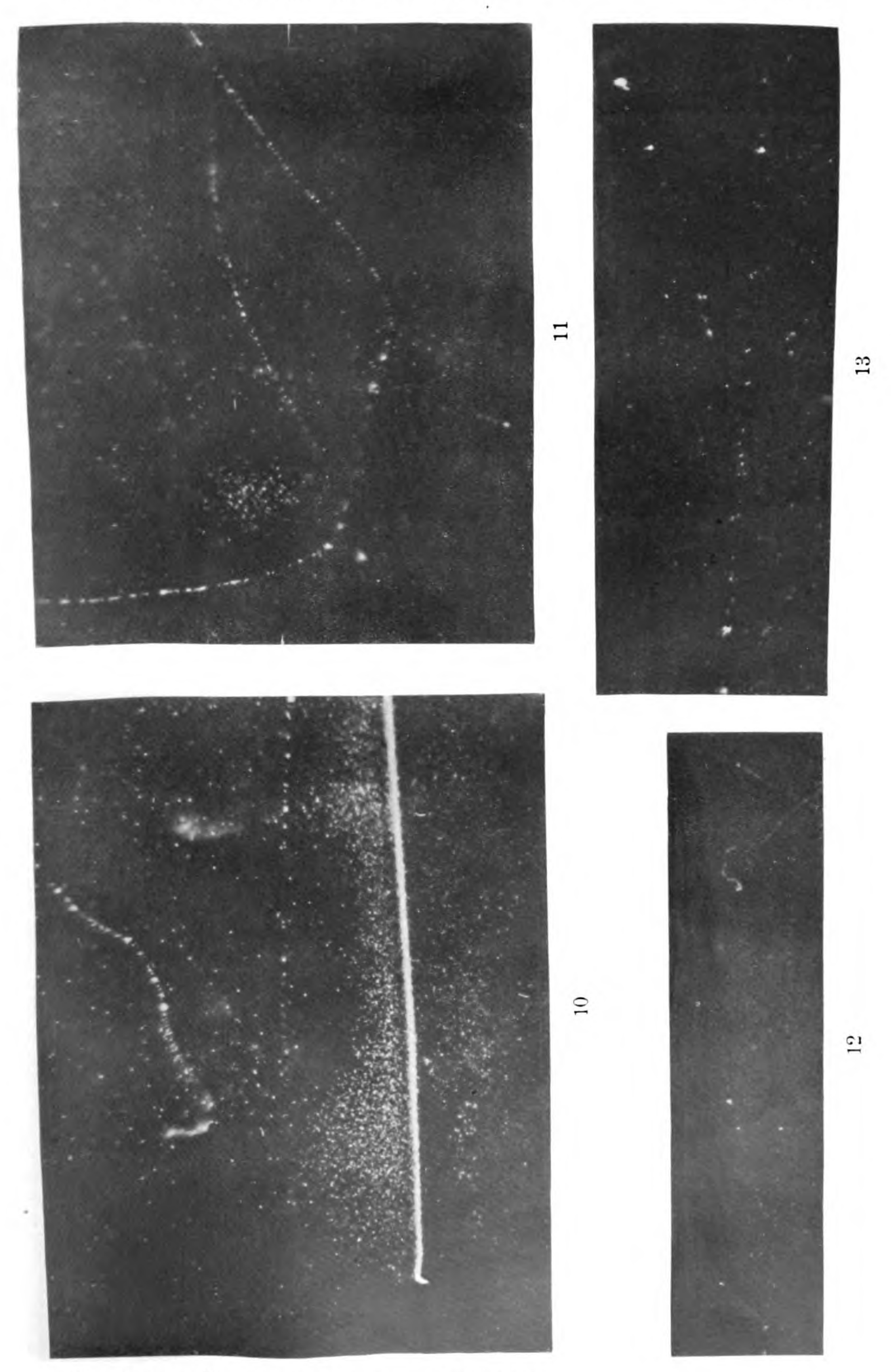
7

8

9

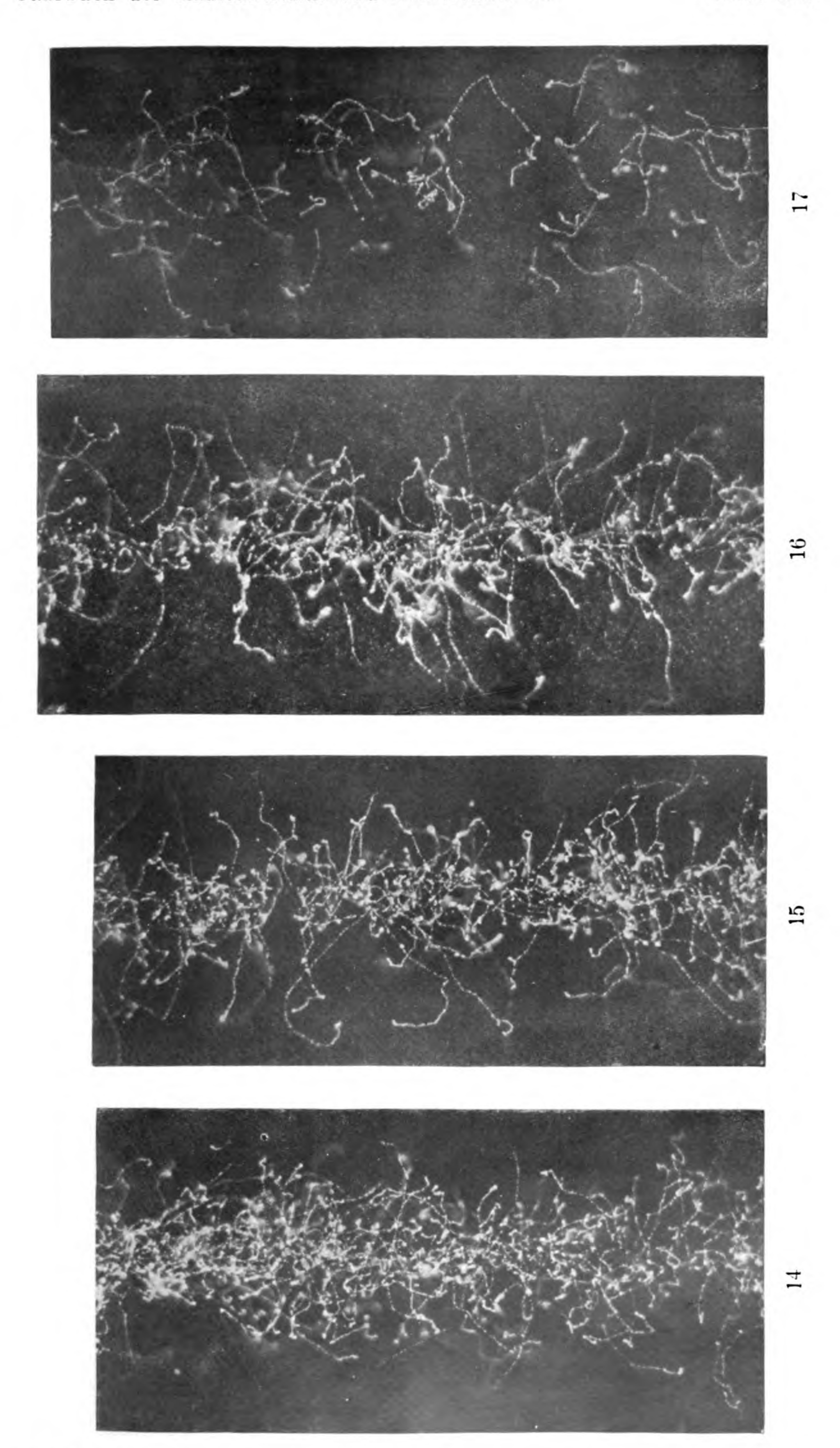
C. T. R. Wilson, Über einen Expansionsapparat zur Sichtbarmachung der Bahnen ionisierender Teilchen in Gasen und über einige mittels dieses Apparats gewonnene Ergebnisse.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.



C. T. R. Wilson, Über einen Expansionsapparat zur Sichtbarmachung der Bahnen ionisierender Teilchen in Gasen und über einige mittels dieses Apparats gewonnene Ergebnisse.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig



C. T. R. Wilson, Über einen Expansionsapparat zur Sichtbarmachung der Bahnen ionisierender Teilchen in Gasen und über einige mittels dieses Apparats gewonnene Ergebnisse.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.



Tafel III.

Ionisierung durch Röntgenstrahlen.

Achse der Kamera horizontal; Verlauf der Röntgenstrahlen von rechts nach links.

In allen Fällen durchliefen die Röntgenstrahlen die Luft nach der Expansion.

Fig. 14: Ionisierung durch ein zylindrisches Röntgenstrahlenbündel von ungefähr 2 mm Durchmesser.
$\varrho_1 = 1{,}00$; $v_2/v_1 = 1{,}35$; $\varrho_2 = 0{,}74$; $V = 4$ Volt, $M = 2{,}45$.

Fig. 15: Ionisierung durch ein Röntgenstrahlenbündel von ungefähr 2 mm Durchmesser.
$\varrho_1 = 1{,}00$; $v_2/v_1 = 1{,}34$; $\varrho_2 = 0{,}75$; $V = 4$ Volt; $M = 2{,}45$.

Fig. 16: Ionisierung durch ein Röntgenstrahlenbündel von ungefähr 2 mm Durchmesser.
$\varrho_1 = 0{,}93$; $v_2/v_1 = 1{,}33$; $\varrho_2 = 0{,}70$; $V = 40$ Volt; $M = 2{,}45$.

Fig. 17: Ionisierung durch ein Röntgenstrahlenbündel von ungefähr 5 mm Durchmesser.
$\varrho_1 = 1{,}00$; $v_2/v_1 = 1{,}36$; $\varrho_2 = 0{,}74$; $V = 40$ Volt; $M = 2{,}45$.

In allen Fällen, mit Ausnahme von Fig. 18, durchliefen die Röntgenstrahlen die Luft nach der Expansion.

Fig. 18: Ionisierung durch ein Röntgenstrahlenbündel von ungefähr 5 mm Durchmesser. Die Röntgenstrahlen durchliefen die Luft nach der Expansion; die positiven und negativen Ionen sind durch das elektrische Feld getrennt worden, ehe sie ihre Beweglichkeit durch die Kondensation von Wasser an ihnen eingebüßt haben.
$\varrho_1 = 1{,}00$; $v_2/v_1 = 1{,}36$; $\varrho_2 = 0{,}74$; $V = 40$ Volt; $M = 2{,}45$.

Fig. 19: Ein Teil von Fig. 17 auf Tafel III vergrößert; zeigt die einzelnen längs eines Teils der Kathodenstrahlenbahn erzeugten Ionen. (Die Figur ist um 90^0 gedreht worden.)
$\varrho_1 = 1{,}00$; $v_2/v_1 = 1{,}36$; $\varrho_2 = 0{,}74$; $V = 40$ Volt; $M = 14{,}7$.

Tafel IV.

Ionisierung durch Röntgenstrahlen.

Die Bedingungen sind die gleichen wie auf Tafel III. Röntgenstrahlenbündel von ungefähr 2 mm Durchmesser. Die Fig. 21 sowie die Fig. 22 und 23 auf Tafel V gehören einer Reihe an, in welcher das Expansionsverhältnis v_2/v_1 verändert wurde, während alle übrigen Bedingungen konstant gehalten wurden.

Fig. 20: Vergrößerung eines Teils von Fig. 14 auf Tafel III.
$\varrho_1 = 1{,}00$; $v_2/v_1 = 1{,}35$; $\varrho_2 = 0{,}74$; $V = 4$ Volt; $M = 6{,}0$.

Fig. 21: Vergrößerung eines Teils von Fig. 16 auf Tafel III. Bei diesem Bilde, wie bei allen bisherigen Röntgenstrahlenbildern, war die größte erreichte Übersättigung groß genug, daß die Ionen ihre Beweglichkeit unmittelbar nach ihrer Entbindung verloren, so daß die Kathodenstrahlen scharf definierte Spuren hinterlassen.
$\varrho_1 = 0{,}93$; $v_2/v_1 = 1{,}33$; $\varrho_2 = 0{,}70$; $V = 40$ Volt; $M = 6{,}0$.

Tafel V.

Ionisierung durch Röntgenstrahlen.

Siehe die Vorbemerkung zu Tafel IV.

Fig. 22: Die maximale Übersättigung war nur wenig größer als die zur Hervorbringung von Kondensation an den positiven Ionen erforderliche. Die positiven Ionen haben daher unter dem Einflusse des elektrischen Felds verschiedene Strecken durchlaufen, ehe sie durch Kondensation von Wasser festgelegt wurden.
$\varrho_1 = 0{,}92$; $v_2/v_1 = 1{,}31$; $\varrho_2 = 0{,}70$; $V = 40$ Volt; $M = 6{,}0$.

Fig. 23: Negative Ionen, die bei dem maximalen erreichten Übersättigungsgrade allein gefangen wurden, haben ihre Beweglichkeit verschieden lange Zeit hindurch beibehalten; die Kathodenstrahlenspuren sind daher unter der Einwirkung des elektrischen Felds zu diffusen Blättern ausgezogen worden.
$\varrho_1 = 0{,}90$; $v_2/v_1 = 1{,}28$; $\varrho_2 = 0{,}70$; $V = 40$ Volt; $M = 6{,}0$.

(Eingegangen 6. Oktober 1912.)

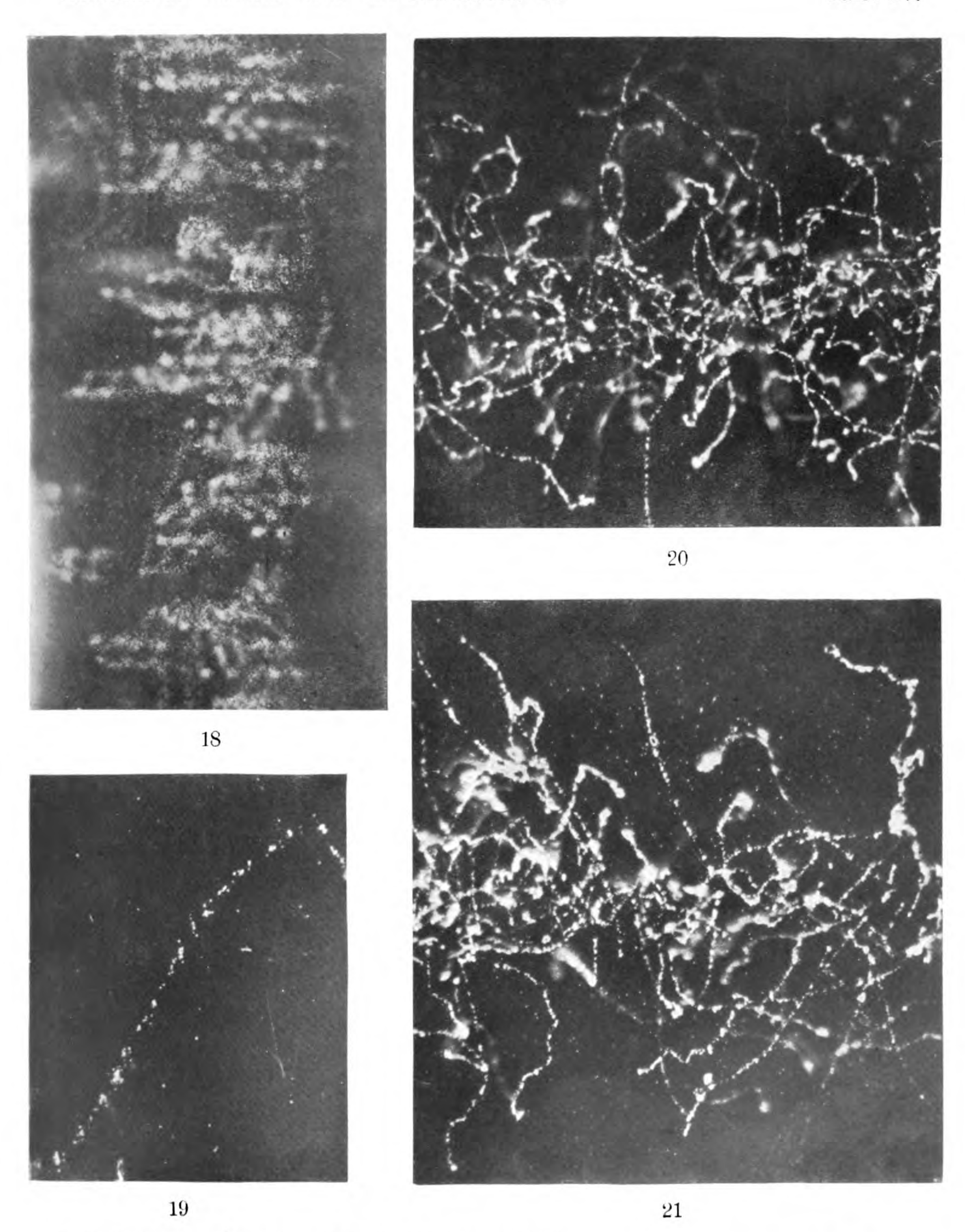
Berichte.

Neuere Untersuchungen über spezifische Wärmen.

Von **Albert Wigand**.

Literaturverzeichnis.

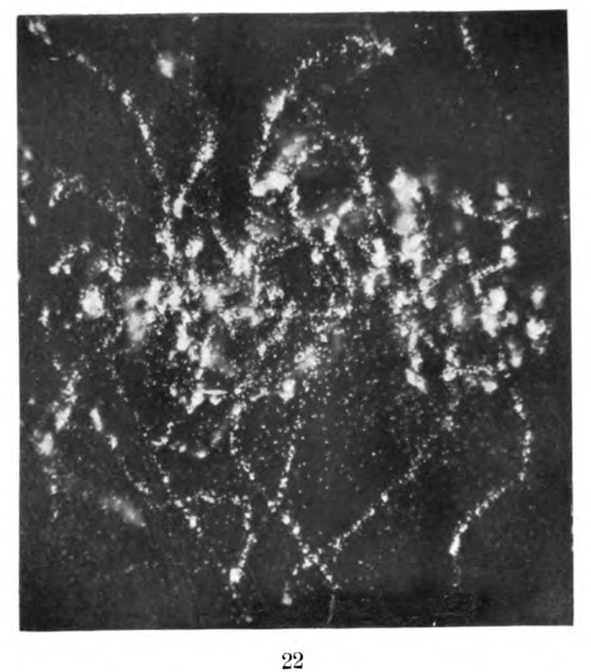
1. L. Boltzmann, Analytischer Beweis des 2. Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft. Wien. Ber. **63** (II), 712, 1871.
2. H. F. Weber, Die spezifischen Wärmen der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silizium. Pogg. Ann. **154**, 367 und 553, 1875.
3. A. Kundt u. E. Warburg, Über die spezifische Wärme des Quecksilbergases. Pogg. Ann. **157**, 353, 1876.



18 19 20 21

C. T. R. Wilson, Über einen Expansionsapparat zur Sichtbarmachung der Bahnen ionisierender Teilchen in Gasen und über einige mittels dieses Apparats gewonnene Ergebnisse.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.



22



23

C. T. R. Wilson, Über einen Expansionsapparat zur Sichtbarmachung der Bahnen ionisierender Teilchen in Gasen und über einige mittels dieses Apparats gewonnene Ergebnisse.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

4. F. Richarz, Über das Gesetz von Dulong und Petit. Wied. Ann. **48**, 708, 1893.
5. L. Bruner, Über die Schmelzwärme einiger organischer Verbindungen. Chem. Ber. **27**, 2102, 1894.
6. Lord Rayleigh u. W. Ramsay, Argon, ein neuer Bestandteil der Atmosphäre. Zeitschr. f. physik. Chem. **16**, 344, 1895.
7. W. Ramsay, J. N. Collie u. M. Travers, Helium, a constituant of certain minerals. J. chem. Soc. **67**, 684, 1895.
8. W. Dittenberger, Über die spezifische Wärme von Argon. Diss. Halle 1897.
9. U. Behn, Über die spezifische Wärme einiger Metalle bei tiefen Temperaturen. Wied. Ann. **66**, 237, 1898.
10. W. Ramsay, Über die neuerdings entdeckten Gase und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz. Chem. Ber. **31**, 3111, 1898.
11. F. Richarz, Bemerkungen zur kinetischen Theorie mehratomiger Gase und über das Gesetz von Dulong und Petit. Wied. Ann. **67**, 702, 1899.
12. U. Behn, Über die spezifische Wärme der Metalle, des Graphits und einiger Legierungen bei tiefen Temperaturen. Ann. d. Phys. **1**, 257, 1900.
13. M. Reinganum, Theoretische Bestimmung des Verhältnisses von Wärme- und Elektrizitätsleitung der Metalle aus der Drudeschen Elektronentheorie. Ann. d. Phys. **2**, 398, 1900.
14. F. Richarz, Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit. Limpricht-Festschrift, Greifswald 1900.
15. W. Ramsay u. M. W. Travers, Argon and its companions. Proc. Roy. Soc. **67**, 329, 1901.
16. O. Niemeyer, Das Verhältnis der spezifischen Wärmen von Argon und seine Änderung mit der Temperatur. Diss. Halle 1902.
17. G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.
18. G. Mie, Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper. Ann. d. Phys. **11**, 656, 1903.
19. A. Jacobs, Das Verhältnis k der beiden spezifischen Wärmen c_p/c_v von Ozon. Diss. Marburg 1904.
20. F. Richarz, Bestimmung des Verhältnisses k der beiden spezifischen Wärmen (c_p/c_v) von Ozon. Marb. Ber. 1904, S. 57.
21. F. Richarz, Einige Folgerungen aus der Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit. Marb. Ber. 1904, S. 61.
22. A. Bogojawlensky, Über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme kristallinischer Stoffe. Schrift. Naturf. Ges. Dorpat **12**, 1, 1904; Beibl. **29**, 67, 1905.
23. R. Thomas, Bestimmung der spezifischen Wärme von Helium und über die Atomwärme von Argon und Helium. Diss. Marburg. 1905.
24. A. Wigand, Über Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme fester Elemente und über spezifische Wärme und spezifisches Gewicht ihrer allotropen Modifikationen. Diss. Marburg 1905.
25. F. Richarz, Über den Beweis der Einatomigkeit eines Gases aus der direkten Bestimmung seiner Molekularwärme. Marb. Ber. 1905, S. 93.

26. F. Richarz, Über Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme fester Elemente und über spezifische Wärme und spezifisches Gewicht ihrer allotropen Modifikationen. Marb. Ber. 1905, S. 100.
27. R. Laemmel, Notizen über die Atomwärme fester Elemente. Ann. d. Phys. **16**, 551, 1905.
28. F. Richarz, Der Wert des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen für ein Gemisch zweier Gase, insbesondere für ozonhaltigen Sauerstoff. Ann. d. Phys. **19**, 639, 1906.
29. A. Wigand, Un examen de la chaleur spécifique du soufre rhombique, du soufre monoclinique et amorphe à différentes températures; du phosphore rouge au dessous 100° et du phosphore commun à différentes températures. Nieuwe Verh. Soc. Batave Rotterdam 1906. Preisschrift.
30. M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig 1906.
31. F. Richarz, Über Versuche zur Bestimmung des Verhältnisses $\varkappa$ der spezifischen Wärmen bei einem Gasgemisch (2. Mitteilung). Marb. Ber. 1906, S. 127.
32. J. Kapp, Versuche über das Verhältnis Kappa der spezifischen Wärmen eines Gasgemisches. Diss. Marburg 1906/07.
33. O. Knoblauch u. M. Jakob, Über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme c_p des Wasserdampfes von Druck und Temperatur. Mitteil. über Forschungsarb. Ver. d. Ing. Heft 35—36, S. 109, 1906.
34. A. Wigand, Über die Gültigkeit des Gesetzes von Dulong und Petit. Marb. Ber. 1906, S. 185.
35. F. Richarz, Erweiterungen seiner Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit. Marb. Ber. 1906, S. 187.
36. A. Wigand, Über die Allotropie beim Zinn und Schwefel. Marb. Ber. 1906, S. 196.
37. A. Wigand, Über spezifische Wärme und spezifisches Gewicht der allotropen Modifikationen fester Elemente. Ann. d. Phys. **22**, 64, 1907.
38. A. Wigand, Über Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme fester Elemente. Ann. d. Phys. **22**, 99, 1907.
39. A. Einstein, Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. Ann. d. Phys. **22**, 180 und 800, 1907.
40 A. Wigand, Gültigkeitsbedingungen des Gesetzes von Dulong und Petit. Physik. Zeitschr. **8**, 344, 1907.
41. R. Laemmel, Bemerkungen über die spezifischen Wärmen fester Grundstoffe. Ann. d. Phys. **23**, 61, 1907.
42. G. N. Lewis, Die spezifische Wärme fester Stoffe bei konstantem Volumen und das Gesetz von Dulong und Petit. Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 200, 1907.
43. E. Lecher, Über die Bestimmung der Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur. Verh. d. D. Physik. Ges. **9**, 647, 1907.
44. U. Behn u. H. Geiger, Über eine Modifizierung der Kundtschen Methode zur Erzeugung von Staubfiguren durch stehende Wellen und über eine neue Bestimmung von C_p/C_v für Helium. Verh. d. D. Physik. Ges. **9**, 657, 1907.

45. W. Schlett, Über die Änderung der Dichte und spezifischen Wärme bei Platin und Nickel durch Bearbeitung und über Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme derselben. Diss. Marburg 1907; Ann. d. Phys. **26**, 201, 1908.
46. A. Wigand, Zum Gesetze von Dulong und Petit (Erwiderung auf die Bemerkungen von R. Laemmel). Ann. d. Phys. **24**, 601, 1907.
47. P. Oberhoffer, Über die spezifische Wärme des Eisens. Diss. Aachen 1907; Stahl und Eisen **27**, 1764, 1907; Metallurgie **4**, 427, 1907.
48. F. Richarz, Über die vermutliche Einatomigkeit von Metalldämpfen. Marb. Ber. 1907, S. 193.
49. E. Lecher, Bestimmung spezifischer Wärmen von Leitern bei verschiedenen Temperaturen. Wien. Ber. **117** (IIa), 111, 1908.
50. M. Thiesen, Eine Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Luft von 0°. Ann. d. Phys. **25**, 506, 1908.
51. M. Planck, Zur Dynamik bewegter Massen. Ann. d. Phys. **26**, 1, 1908.
52. O. Richter, Untersuchungen der spezifischen Wärme von Legierungen und ihrer Beziehungen zur kinetischen Theorie der Elektronen und Atome. Diss. Marburg 1908.
53. F. Richarz, Die Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit. 1. und 2. Abhandlung. Zeitschr. f. anorg. Chem. **58**, 356; **59**, 146, 1908.
54. P. Weiß u. P. N. Beck, Chaleur spécifique et champ moléculaire des substances ferromagnétiques. J. de Phys. (4) **7**, 249, 1908.
55. R. Oehme, Bestimmung der Temperaturänderungen in auf- und abbewegten Gasmassen und daraus abgeleitete Berechnung ihrer spezifischen Wärmen. Diss. Marburg 1908.
56. E. Rohlf, Bestimmung des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen c_p/c_v für die Hauptbestandteile der atmosphärischen Luft. Diss. Marburg 1909.
57. F. Richarz, Schallgeschwindigkeit in Kaliumdampf und die daraus folgende Einatomigkeit seiner Molekeln. Marb. Ber. 1909, S. 44.
58. W. Wenz, Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Kaliumdampf und die daraus folgende Einatomigkeit seiner Molekeln. Diss. Marburg 1909; Ann. d. Phys. **33**, 951, 1910.
59. F. Richarz, Neue Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärmen von Gasen. Marb. Ber. 1909, S. 142.
60. M. Pier, Die spezifischen Wärmen von Argon, Wasserdampf, Stickstoff, Wasserstoff bei sehr hohen Temperaturen. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 536, 1909.
61. K. Schimpff, Über die Wärmekapazität von Metallen und Metallverbindungen. Diss. Göttingen 1909; Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 257, 1910.
62. L. Protz, Abhängigkeit der kubischen Kompressibilität von der Temperatur für Kalium und Natrium. Diss. Marburg 1909; Ann. d. Phys. **31**, 127, 1910.
63. A. Eggert, Bestimmung der spezifischen Wärme des Heliums bei verschiedenen Temperaturen und Untersuchung ihrer Beziehung zur kinetischen Theorie einatomiger Gase. Diss. Marburg 1910.

64. J. Koenigsberger u. K. Schilling, Über Elektrizitätsleitung in festen Elementen und Verbindungen. Ann. d. Phys. **32**, 177, 1910.
65. E. Dippel, Abhängigkeit der spezifischen Wärme gewisser Legierungen von der thermischen Vorgeschichte und ihr Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften bei Heuslerschen Legierungen. Diss. Marburg 1910.
66. H. Everts, Bestimmung der spezifischen Wärme von Luft sowie von chemisch-reinem Stickstoff und Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes. Diss. Marburg 1910/11.
67. M. Robitzsch, Experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen c_p/c_v bei Kalium- und Natriumdämpfen und daraus sich ergebende Schlußfolgerungen. Diss. Marburg 1910; Ann. d. Phys. **38**, 1027, 1912.
68. F. Richarz, Über Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen $\varkappa = c_p/c_v$ bei reinem Sauerstoff und Vermeidung einer merkwürdigen dabei auftretenden Fehlerquelle. Marb. Ber. 1910, S. 111.
69. K. H. Küster, Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen $k = c_p/c_v$ von Sauerstoff. Diss. Marburg 1910/11.
70. O. Stoll, Über die spezifische Wärme c_p von elektrolytischem Sauerstoff und die theoretische Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes. Diss. Marburg 1910/11.
71. W. Nernst u. F. A. Lindemann, Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen. V. Berl. Ber. 1911, S. 494.
72. J. Koenigsberger, Über die Atomwärmen der Elemente. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 289, 1911.
73. M. Reinganum, Studie zur Elektronentheorie der Metalle. Nachtrag: Über die spezifische Wärme der Elektronen. Heidelb. Ber. **2** A, 10. Abh., S. 20, 1911; Physik. Zeitschr. **12**, 979, 1911.
74. N. Bjerrum, Über die spezifische Wärme der Gase. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 731, 1911.
75. G. Massol u. A. Faucon, Sur la chaleur latente de fusion de la chaleur spécifique des acides gras. C. R. **153**, 268, 1911.
76. A. Einstein, Elementare Betrachtungen über die thermische Molekularbewegung in festen Körpern. Ann. d. Phys. **35**, 679, 1911.
77. A. Sommerfeld, Das Plancksche Wirkungsquantum und seine allgemeine Bedeutung für die Molekularphysik. Verh. d. D. Physik. Ges. **13**, 1074, 1911.
78. W. Escher, Über die spezifische Wärme von elektrolytischem Wasserstoff und ihre Beziehungen zur kinetischen Theorie zweiatomiger Gase, nebst einer theoretischen Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes. Diss. Marburg 1911/12.
79. O. Knoblauch u. H. Mollier, Die spezifische Wärme c_p des überhitzten Wasserdampfes für Drucke von 2 bis 8 kg/qcm und Temperaturen von 350 bis 550° C. Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1911, S. 665.
80. A. Eucken, Neuere Untersuchungen über den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme. Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 489, 1911.

81. A. Eucken, Die Molekularwärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen. Berl. Ber. 1912, S. 141.
82. N. Bjerrum, Über die spezifische Wärme der Gase. II. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 101, 1912.
83. O. Richter, Apparatur und Methode für genaue kalorimetrische Messungen. Zeitschr. f. Instrumk. **32**, 177 und 234, 1912.
84. J. Koenigsberger, Über den Anteil der freien Elektronen an der spezifischen Wärme. Verh. d. D. Physik. Ges. **14**, 275 und 540, 1912.
85. F. Richarz, Über die Stellung meiner eigenen Überlegungen, das Gesetz von Dulong und Petit betreffend, zu denen von Einstein. Marb. Ber. 8. Mai 1912.
86. J. N. Brönstedt, Untersuchungen über die spezifische Wärme. I. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 714, 1912.
87. W. Perron, Experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen für Kadmiumdampf und daraus folgende Bestätigung der Einatomigkeit seiner Molekeln. Diss. Marburg 1912.
88. W. Küpper, Einfluß der Röntgen-, ultravioletten, Becquerel-Strahlen und des elektrischen Wechselfeldes auf das Verhältnis der spezifischen Wärmen von Gasen. Diss. Marburg 1912.

Im folgenden soll ein zusammenfassender Bericht gegeben werden über eine Gruppe von Arbeiten, die in einem kürzlich erschienenen Berichte von Herrn A. Eucken [80] infolge einer wohl absichtlichen Beschränkung, die sich der Verfasser auferlegt hat, unberücksichtigt geblieben sind. Ein einigermaßen vollständiges Bild des augenblicklichen Standes unserer Kenntnis des Atomwärmenproblems kann nur dann entstehen, wenn neben dem nach der Energiequantenhypothese orientierten Standpunkt auch die rein atomkinetisch und thermodynamisch begründeten Beziehungen zu Worte kommen.

Vor wenigen Jahren hat bereits Herr F. Richarz [53] in einer elementaren Darstellung der Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit über die bis dahin im Anschluß an seine grundlegenden theoretischen Arbeiten aus dem Marburger Institut hervorgegangenen Untersuchungen der spezifischen Wärme kurz berichtet. Es bleibt mir jetzt nach dieser und Herrn Euckens Abhandlung die Aufgabe, das Verhältnis der älteren Richarzschen Überlegungen und der in den letzten Jahren erfolgten Ausgestaltung seiner Theorie zu der neueren, auf dem Energiequantenbegriffe aufgebauten Theorie der Atomwärme von Einstein darzustellen und die experimentellen Beobachtungen, an denen die Richarzsche Theorie ihre Fruchtbarkeit bewiesen hat, zu resümieren, mit Heranziehung einiger verwandter Untersuchungen.

Das Dulong-Petitsche Gesetz im weiteren Sinne behauptet, daß die Atomwärme einerseits für Gase, andererseits für feste Ele-

mente eine Konstante sei, und zwar zunächst bei einatomigen Elementen. Eine weitere Ausdehnung des Gesetzes bezieht sich dann auf die Molekularwärme mehratomiger Gase (konstante Molekularwärme für Gase mit gleicher Atomzahl im Molekül) und chemischer Verbindungen im festen Zustande (Neumann-Kopp-Joulesches Gesetz von der Additivität der Atomwärmen).

Der Glaube an die Gültigkeit dieser empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten für die festen Körper bestand so lange, als nur Messungen der spezifischen Wärme bei mittleren Temperaturen vorlagen und man, wie bei der Auffindung vieler anderer Naturgesetze, die deutlich hervortretende allgemeine Eigenschaft der Körper mehr beachtete als die relativ weniger in Betracht kommenden Abweichungen von der Regel. Erst als die Messungen auch auf tiefe und hohe Temperaturen ausgedehnt wurden, erregten die nun zahlreicheren und beträchtlicheren Abweichungen größere Aufmerksamkeit, bis man in neuerer Zeit schließlich so weit ging, die Existenz eines Atomwärmengesetzes überhaupt in Zweifel zu ziehen, oder dem vollständigen Tatsachenmaterial durch eine erweiterte Formulierung des Gesetzes gerecht wurde.

Diesem Entwicklungsgange hat sich die Theorie angepaßt. Und wenn auch die Dulong-Petitsche Regel dabei den Charakter eines starren, einfachen Gesetzes eingebüßt hat, so ist sie doch die Quelle für eine tiefere Erkenntnis des Aufbaues, der molekularen Kinetik und des energetischen Verhaltens der Körper, besonders im festen Aggregatzustand, geworden.

Boltzmannsche Theorie.

Den ersten Versuch, die Gleichheit der Atomwärmen für die festen Elemente theoretisch zu begründen, hat Boltzmann [1, S. 731] gemacht, indem er ausging von der Wahrscheinlichkeit eines Zustandsintervalls eines vielatomigen Gasmoleküls und sodann die Zustandsverteilung betrachtete für die Atombewegung in einem festen Körper, der mit einem Gase in Berührung steht oder schließlich sich selbst überlassen ist. Dabei werden in der Gesamtenergie des Atoms des festen Körpers zwei Anteile unterschieden, nämlich die kinetische Energie, die dem Atom wegen seiner Bewegung zukommt, und die potentielle Energie, die es infolge seiner Verschiebung aus der Gleichgewichtslage besitzt. Beide Anteile erfahren bei der Erwärmung des Körpers einen Zuwachs; andere Energieänderungen kommen, wenn das Volumen konstant gehalten wird, nicht in Betracht.

Boltzmann zeigt nun, daß bei Temperatursteigerung der Zuwachs beider Energieanteile einander gleich und unabhängig,

von der Natur des Körpers sein muß, unter der Voraussetzung, daß die Kraft, welche auf ein aus seiner Gleichgewichtslage verschobenes Atom wirkt, in erster Annäherung proportional der Entfernung des Atoms von seiner Ruhelage ist.

Ein Zahlenwert für die Atomwärme wird von Boltzmann noch nicht angegeben, und es haften seinem Beweis die beschränkenden Voraussetzungen seiner speziellen kinetischen Theorie an; auch lassen sich nicht experimentell kontrollierbare Bedingungen für die Abweichungen von der Regel erkennen.

Richarzsche Theorie.

Diese Mängel vermeidet die einfachere Theorie von Richarz [4; 11; 35], indem sie mit Hilfe des Clausiusschen Virialsatzes aus ganz allgemeinen Annahmen über die Art der Atombewegung in einem idealen festen Körper den Zahlenwert der Atomwärme bei konstantem Volumen abzuleiten gestattet und auch zum Atomwärmenwerte von Gasen führt. Die kleineren und größeren Abweichungen der experimentell bestimmten Atomwärme bei konstantem Druck vom theoretischen Normalwerte der festen Körper, besonders die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur, werden dann durch den Unterschied zwischen C und C_p sowie durch die vom idealen Körper abweichende Struktur der wirklichen Substanzen jedenfalls qualitativ, zum Teil auch quantitativ erklärt. Trifft man für die Wärmebewegung der Atome gewisse vereinfachende Annahmen, so läßt sich die Richarzsche Theorie auch in elementarer Form darstellen [14; 21; 24; 26; 53].

Einatomige Gase: Die thermodynamische Gleichung:

$$M(c_p - c_v) = R_{\text{kal}} = 2{,}0 \tag{1}$$

für ein ideales Gas, worin M das Molekulargewicht, c_p und c_v die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen im Gaszustande und R_{kal} die auf das Mol bezogene und in Kalorien gemessene Gaskonstante bedeuten, wird verbunden mit der in der kinetischen Gastheorie abgeleiteten Beziehung für ein ideales einatomiges Gas:

$$Ac_v = \frac{3}{2} R_{\text{kal}},$$

wonach die Wärmeenergie des Gases allein in der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung der Atome besteht. Diese beiden Gleichungen liefern nach Richarz [25; 53] für die Atomwärme des einatomigen Gases, da M durch das Atomgewicht A zu ersetzen ist:

$$Ac_v = 3{,}0. \tag{2}$$

Die Benutzung dieser Gleichung gestattet prinzipiell am einfachsten, die Einatomigkeit eines Gases durch Bestimmung der spezifischen Wärme selbst zu prüfen, worauf noch zurückzukommen ist. Dieselbe Gleichung (2) kann aus (1) mit Benutzung des empirischen Wertes $c_p/c_v = \frac{5}{3}$ eines einatomigen Gases gewonnen werden (Richarz [11]).

Nimmt man diesen Wert nicht als bekannt an, so ergibt er sich aus der Kombination von (1) und (2):

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1{,}67. \tag{3}$$

Damit ist die historisch älteste Möglichkeit gegeben, die Einatomigkeit eines Gases durch direkte Bestimmung von c_p/c_v zu prüfen. Es liegen bis jetzt die folgenden Versuchsdaten dazu vor:

Gas	$\frac{c_p}{c_v}$	Beobachter
Quecksilber	1,67	Kundt u. Warburg [3]
Kalium	1,77	Wenz [58]
	1,64	Robitzsch [67]
Natrium	1,68	Robitzsch [67]
Kadmium	1,67	Perron [87]
Argon	1,63	Rayleigh u. Ramsay [6]
	1,66	Ramsay, Collie u. Travers [7]
	1,67	Niemeyer [16]
Helium	1,65	Ramsay, Collie u. Travers [7]
	1,63	Behn u. Geiger [44]
Neon	1,66	Ramsay [10]
Krypton	1,66	Ramsay [10]
Xenon	1,66	Ramsay u. Travers [15]

Durch die Versuche von Wenz und Robitzsch ist die Einatomigkeit der Alkalimetalldämpfe für K und Na zum ersten Male einwandfrei erwiesen worden. Perrons c_p/c_v-Bestimmung für Cd-Dampf bestätigt die schon durch die Dampfdichte bekannte Einatomigkeit der Dämpfe dieses Metalls. Es wurde die Schallgeschwindigkeit nach einer von Kalähne modifizierten Quinckeschen Resonanzmethode gemessen. Die Bestimmungen ergaben für alle drei Metalle, daß bei Temperaturen herab bis nahe oberhalb der Siedepunkte die Einatomigkeit bestehen bleibt. Es findet also bei der Abkühlung bis in die Nähe der Kondensation keine Polymerisation der Dämpfe statt. Auch im festen Zustande ist nach dem Verhalten dieser Metalle zum Gesetze von Dulong und Petit keine Polymerisation der Atome

vorhanden. Wahrscheinlich besitzen die Dämpfe der Metalle sämtlich, oder meist, einatomige Molekeln (Richarz [48, 57]).

Unabhängig von der Benutzung der Gleichung (3) kann nach Richarz, wie bereits erwähnt, auch mit Gleichung (2) die Einatomigkeit eines Gases festgestellt werden durch kalorimetrische Messung von c_p und Bestimmung des Molekulargewichts M aus der Gasdichte, indem man Mc_v nach (1) aus c_p und M berechnet. Hat dann Mc_v den Wert 3,0, so ist $M = A$, d. h. jede Molekel enthält nur ein Atom.

Für Argon und Helium sind direkte Messungen von c_p ausgeführt worden, nach denen durch Berechnung von Ac_v die Einatomigkeit dieser Edelgase unabhängig von der Bestimmung ihres c_p/c_v-Wertes bestätigt wird:

	A	c_p	Ac_v	Beobachter
Argon . . .	39,88	0,1233	2,92	Dittenberger [8]
			2,98	Pier [60]
Helium . . .	3,99	1,250	2,99	Thomas [23, 25]
		1,266	3,05	Eggert [63]

Abgesehen von Pier, der die Messung des Maximaldruckes nach der Explosionsmethode zur c_v-Bestimmung benutzte, wurde die Durchströmungsmethode zur kalorimetrischen Messung von c_p angewandt.

Zu demselben Werte (2) gelangt Planck [30, S. 147], indem er die Entropie eines einatomigen Gases lediglich aus dem allgemeinen Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit bestimmt, ohne von einem speziellen Satz der Lehre von den Gasen Gebrauch zu machen, und daraus mittels der Hauptsätze der Thermodynamik die Atomwärme Ac_v ableitet.

Mehratomige Gase: Für Gase mit mehr als einem Atom im Molekül kommt nach Clausius zur kinetischen Energie der fortschreitenden Molekularbewegung eine intramolekulare lebendige Kraft hinzu, welche die kinetische Energie der Rotationen und Oszillationen der Atome im Molekül repräsentiert und der kinetischen Energie der fortschreitenden Molekularbewegung proportional mit dem Faktor ε gesetzt wird; ε ist um so größer, je mehr Atome im Molekül vorhanden sind. Die potentielle Energie der Kräfte zwischen den Atomen eines Moleküls wird nicht berücksichtigt. Dann ist die Molekularwärme allgemein durch

$$Mc_v = 3{,}0\,(1 + \varepsilon) \qquad (4)$$

gegeben [53]. Nach Boltzmanns kinetischer Theorie mehratomiger

Gase wird für zweiatomige Gase $\varepsilon = \frac{2}{3}$, also die Molekularwärme:

$$Mc_v = 5,0. \tag{5}$$

Die Konstante des Dulong-Petitschen Gesetzes für zweiatomige Gase, die Atomwärme, ist demnach:

$$Ac_v = 2,5.$$

Die Beziehung (5) gestattet, mit Hinzuziehung der für alle Gase gültigen thermodynamischen Formel (1) die Prüfung eines Gases auf Zweiatomigkeit, wenn man M und c_p bestimmt. Es liegen für einige chemisch-reine Gase neuere c_p-Messungen bei mittleren Temperaturen vor, wodurch die Zweiatomigkeit bei Berechnung von Mc_v aus c_p bestätigt wird. Es kam die sorgfältig ausgebildete kalorimetrische Durchströmungsmethode zur Anwendung:

	M	c_p	Mc_v	Beobachter
Stickstoff . .	28,02	0,2429	4,81	Everts [66]
Sauerstoff . .	32,00	0,2173	4,95	Stoll [70]
Wasserstoff .	2,016	3,422	4,90	Escher [76]

Diese Werte sind von ihren Beobachtern mit Benutzung unabhängig bestimmter Daten für c_p/c_v auch zur Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents auf Grund der Gleichung (1) verwendet worden.

Die Temperaturänderungen in künstlich auf- und abbewegten Gasmassen benutzte Oehme [55], um nach der Angabe von Richarz eine neue Methode zur c_p-Bestimmung von Gasen mit Verwendung der adiabatischen Gleichung auszubilden; er fand für

Luft . . . . $c_p = 0,2371$,

Wasserstoff . . . . $c_p = 3,238$.

Andere neue Methoden, auch zur c_v-Bestimmung, beruhen nach dem Vorschlag von Richarz [59] darauf, daß einem abgeschlossenen Gasquantum auf elektrischem Wege eine bestimmte Wärmemenge zugeführt und die Druck- oder Volumenänderung gemessen wird.

Dividiert man (1) durch (4), so wird

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{2,0}{3,0\,(1+\varepsilon)} + 1;$$

für zweiatomige Gase ($\varepsilon = {}^2/_3$ nach Boltzmann):

$$\frac{c_p}{c_v} = 1,40. \tag{6}$$

Für Luft hat Thiesen [50] die Schallgeschwindigkeit neu bestimmt; nach seinen Versuchen wird $c_p/c_v = 1,4064$. Die Vereinigung dieses

Wertes mit den früher gefundenen zu einem Gesamtmittel ergibt nach Everts [66, S. 23] für Luft: $c_p/c_v = 1{,}4047$. Die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in reinem Sauerstoff durch Küster [69] hat neuerdings den folgenden Wert ergeben:

$$c_p/c_v = 1{,}4020.$$

Die Sauerstoffversuche von Rohlf [56], Küpper [88] haben gezeigt, daß der Wert von c_p/c_v erheblich vergrößert wird, wenn das Gas ionisiert ist. Der ionisierte Zustand ist nach Richarz [68] als eine Annäherung an die Einatomigkeit der Molekeln aufzufassen, wodurch ein erhöhter Wert von c_p/c_v erklärt würde.

Für dreiatomige Gase und solche mit mehr Atomen im Molekül [53] ist wenig Wahrscheinlichkeit, daß die einfachen Annahmen über die intramolekulare Energie zutreffen; hier sollte nach Boltzmann $\varepsilon = 1$ sein. Das führt zur Molekularwärme:

$$Mc_v = 6{,}0 \tag{7}$$

und zur Atomwärme:

$$Ac_v = 2{,}0.$$

Als Beispiel sei der Wert, den Eggert [63] für Kohlendioxyd kalorimetrisch zwischen 15^0 und 50^0 fand, angeführt:

$$c_p = 0{,}1909,$$

woraus sich ergibt:

$$Mc_v = 6{,}40.$$

Noch weniger stimmt die einfache Theorie bei dem kompliziert aufgebauten Wasserdampf; für 150^0 und 2 kg/cm² Druck fanden Knoblauch, Jakob und Mollier [33, 79]:

$$c_p = 0{,}488;$$

daraus folgt:

$$Mc_v = 6{,}78.$$

Die spezifische Wärme nimmt bei konstantem Druck für überhitzten Wasserdampf mit zunehmender Temperatur vom Sättigungspunkt an zunächst ab, um nach Durchschreiten eines Minimums wieder zuzunehmen.

Das Verhältnis der spezifischen Wärmen wird nach der Boltzmannschen Annahme für dreiatomige Gase:

$$\frac{c_p}{c_v} = 1{,}33. \tag{8}$$

Experimentell ergab sich aus der Schallgeschwindigkeit z. B. für

Kohlendioxyd $c_p/c_v = 1{,}296$ (Kapp [32]),

Ozon $c_p/c_v = 1{,}29$ (Jacobs [19, 20]).

Der Wert von Ozon wurde durch Untersuchung eines Gemisches von Sauerstoff mit etwa 8 Proz. Ozon erhalten. Wie Richarz [28, 31]

durch theoretische Überlegungen gezeigt hat, muß zur Extrapolation auf reines Ozon angenommen werden, daß die Größe $\frac{1}{c_p/c_v - 1}$ eine lineare Funktion der Dichte ε oder des Volumprozentgehaltes der Mischung ist. Nach den Versuchen von Kapp [32] mit synthetischen Gemischen von Sauerstoff mit Kohlendioxyd und von Sauerstoff mit Argon ist diese Form der Mischungsregel für das vorliegende Problem die richtige, während für die Abhängigkeit der Größe c_p/c_v selbst von ε oder vom Gewichtsprozentgehalt der Mischung keine lineare Beziehung gilt. Dies ist für die Berechnung des c_p/c_v-Wertes von Luft aus den Werten ihrer Bestandteile von Bedeutung. Allgemein gilt die (z. B. für die physikalischen Eigenschaften von Legierungen wichtige) oft nicht beachtete Regel für Gemische (Richarz [31], Richter [52]): Bezieht sich eine physikalische Größe ihrer Definition nach auf die Volumeneinheit (z. B. die Dichte), so sind die Mengen der Bestandteile des Gemisches in Volumprozenten anzugeben; liegt dagegen die Gewichtseinheit der Definition der betreffenden Größe zugrunde (z. B. spezifische Wärme), so ist die Mischungsregel auf Gewichtsprozente zu beziehen.

Nach Maxwell, der andere Annahmen als Boltzmann für die intramolekularen Bewegungen der Atome zugrunde legt [19], soll

$$\frac{c_p}{c_v} \leqq 1{,}33 \text{ für zweiatomige Gase,}$$

$$\frac{c_p}{c_v} \leqq 1{,}22 \text{ für dreiatomige Gase sein.}$$

Jedenfalls wird jede theoretische Berücksichtigung der intramolekularen Energie sowohl für die Atomwärme wie für das Verhältnis c_p/c_v zu um so kleineren Zahlenwerten führen, je mehr Atome im Molekül vorhanden sind.

Feste Körper: Der bereits von Boltzmann mit den speziellen Annahmen seiner Theorie geführte Nachweis, daß bei konstant gehaltenem Volumen die beiden Anteile der Gesamtenergie des Atoms eines festen Körpers, die kinetische und die potentielle Energie, einander gleich seien, wird von Richarz [4] allgemeiner ohne beschränkende Annahmen über die Art der Atombewegung und die zwischen den Atomen wirksamen Kräfte mit Hilfe des Virialsatzes gebracht. Die Voraussetzungen für den betrachteten „idealen" festen Körper sind nur, daß die zwischen den einatomigen Molekülen wirkenden Kräfte eine Lage stabilen Gleichgewichts für jedes Atom ergeben, und daß die Wärmebewegung der Atome in unregelmäßigen Oszillationen um die Gleichgewichtslage besteht. Jedes Atom ist frei beweglich, besitzt

also die volle, der absoluten Temperatur proportionale, mittlere kinetische Energie wie jedes Atom eines einatomigen Gases. Die Verrückungen des Atomschwerpunktes aus der Gleichgewichtslage sollen klein bleiben gegenüber seinen Abständen von den Schwerpunkten der Nachbaratome.

Außer dem strengen Beweis mit Anwendung des Virialsatzes hat Richarz [14, 53] eine elementare Begründung der Gleichheit von kinetischer und potentieller Energie geliefert, indem er (wie bereits Boltzmann bei seinem nicht elementaren Beweis) als Analogon für die Atombewegung einfache Pendelschwingungen annahm, bei denen die Kraft, durch die das Atom nach seiner Gleichgewichtslage zurückgezogen, seiner Entfernung von der Gleichgewichtslage proportional ist.

Die Atomwärme eines festen Körpers bei konstantem Volumen ist definiert als die Änderung der Gesamtenergie eines Grammatomgewichts A mit der Temperatur:

$$A\,C_v = \frac{d\,N\overline{E}}{d\,T}, \tag{9}$$

wenn C_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen im festen Zustande, N die Zahl der Atome im Grammatomgewicht und $\overline{E}$ die in Kalorien gemessene, gesamte mittlere Energie eines Atoms bedeutet. Für einatomige Gase, bei denen $\overline{E}$ nur die kinetische Energie ist, geht (9) in (2) über.

Da bei einem festen Körper die Gesamtenergie eines Atoms aus der kinetischen und der ihr gleichen potentiellen Energie besteht, so folgt, daß die Gesamtenergie E des Atoms eines festen Körpers gleich der doppelten kinetischen Atomenergie eines einatomigen Gases ist. Der Normalwert der Atomwärme eines festen Körpers wird daher nach (9) und (2):

$$A\,C_v = 6{,}0. \tag{10}$$

Eine andere Ableitung dieses Normalwertes liefert der Satz von der gleichmäßigen Energieverteilung (Einstein [39, S. 184]; vgl. auch die Berechnung der normalen Atomwärmenwerte für Gase und feste Körper aus der Zahl der Freiheitsgrade bei Sommerfeld [77]). Wenn man nämlich die beschränkende Voraussetzung einführt, daß die Atome des festen Körpers reine Sinusschwingungen um ihre Gleichgewichtslage beschreiben, so ist nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme der Mittelwert der Energie eines geradlinig schwingenden Massenteilchens:

$$\overline{E} = \frac{R_{\text{kal}}\,T}{N}. \tag{11}$$

Berücksichtigt man nun, daß jedem Atom drei Bewegungsfreiheiten zuzuschreiben sind, so wird nach (11), (1) und der Definitionsgleichung (9) die Atomwärme eines festen Elements (Dulong-Petitsches Gesetz):

$$A C_v = 3 R_{\text{kal}} = 6{,}0; \tag{12}$$

und die Molekularwärme einer festen Verbindung (Neumann-Kopp-Joulesches Gesetz):

$$M C_v = 3 R_{\text{kal}} n = 6{,}0 \cdot n, \tag{13}$$

wenn n die Anzahl der Atome im Molekül bedeutet.

Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz und Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme. Die Atomwärmen der wirklichen festen Körper zeigen zahlreiche, zum Teil beträchtliche Abweichungen vom konstanten Normalwerte (10), sowohl nach unten wie nach oben, und sind vor allem, was in der Theorie bisher nicht zum Ausdruck kam, von der Temperatur abhängig. Diesen Tatsachen sucht einerseits die weitere Verfolgung der Richarzschen Vorstellungen, andererseits die Einführung des Energiequantenbegriffes und der molekularen Eigenfrequenzen in die Theorie der Atomwärme durch Einstein theoretisch gerecht zu werden.

Gar nicht als Abweichungen sind anzusehen die Überschreitungen des Normalwertes 6,0, die dadurch zustande kommen, daß man nicht $A C_v$, sondern mit Benutzung der experimentell ermittelten spezifischen Wärme bei konstantem Druck C_p, das Produkt $A C_p$ als Atomwärme bezeichnet.

Der Unterschied zwischen C_p und C_v bei den festen Körpern wird vielfach unterschätzt. Bestimmt man die spezifische Wärme bei freier Ausdehnung unter konstantem Druck, so enthält sie außer C_v die gegen den Atmosphärendruck zu leistende äußere Arbeit, die wegen der geringen thermischen Ausdehnung allerdings verschwindend klein ist, sowie den erheblicheren Betrag der Arbeit, die gegen die Kohäsionskräfte zwischen den Atomen bei der Vergrößerung der gegenseitigen Abstände geleistet werden muß. Man berechnet das Verhältnis C_p/C_v für feste Körper nach thermodynamischen Gleichungen z. B. aus thermischer Ausdehnung und Kompressibilität oder aus der adiabatischen Temperaturänderung bei plötzlicher elastischer Dehnung und findet Werte zwischen 1,01 und 1,15 (Richarz [4, 53], Lewis [42]). Demgemäß ergibt also die Theorie als Ausdruck des Dulong-Petitschen Gesetzes:

$$A C_p = 6{,}1 \text{ bis } 6{,}9, \tag{14}$$

also für die Atomwärme bei konstantem Druck keinen ganz konstanten Wert, sondern Zahlen, die von Element zu Element nach den bis jetzt

vorliegenden Bestimmungen von C_p/C_v in den durch (14) angegebenen Grenzen schwanken können.

Die Frage, inwieweit man nach den experimentellen Bestimmungen von einer „Konstanz“ der Atomwärme AC_p sprechen kann, wird durch eine Statistik über die Verteilung von 23 regellos ausgewählten, festen Elementen auf verschiedene Atomwärmenwerte in Temperaturintervallen von je 100° zwischen — 100 und + 300° beantwortet (Wigand [46]). Das Resultat ist die folgende Tabelle:

Im Temperatur-intervall	Von 23 festen Elementen haben die Atomwärme:			
	< 5 (0,8 bis 5,0)	5,1 bis 6,0	6,1 bis 7,0	> 7 (7,1 bis 8,1)
— 100 bis 0°	4	15	4	0
0 „ + 100	2	7	14	0
+ 100 „ 200	2	3	15	3
200 „ 300	2	1	14	6

Die von einigen (z. B. Laemmel [27, 41]) bestrittene Häufung um den Wert 6, besonders in dem von der Theorie geforderten Intervall 6,1 bis 7,0, ist unverkennbar und trifft nicht nur zufällig bei gewöhnlicher Temperatur zu. Dasselbe Resultat wird anschaulich bei graphischer Darstellung der Atomwärmen als Funktion der Temperatur (Wigand [34], Richarz [53]). Für jedes Element existiert ein Temperaturintervall, innerhalb dessen es dem Gesetze von Dulong und Petit annähernd gehorcht.

Es läßt sich aber nicht verkennen, daß zahlreiche und starke Unterschreitungen des Normalwertes 6 besonders in den tiefsten Temperaturen, die in der Tabelle nicht mit berücksichtigt sind, vorkommen, und daß auch der theoretisch allenfalls noch zulässige Höchstwert 7 für AC_p mitunter bei höheren Temperaturen überschritten wird.

Diesen Tatsachen, wie überhaupt der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme suchen die Erweiterungen der Richarzschen Theorie gerecht zu werden, indem die Nichterfüllung von vereinfachenden Voraussetzungen in experimentell kontrollierbarer Weise zum Prüfstein genommen wird.

Läßt man die Annahme, daß die Verrückungen des Atoms aus seiner Gleichgewichtslage klein sind gegen die Abstände von den Nachbaratomen, für den idealen festen Körper fallen, so kann man bei der Ableitung aus dem Virialsatz nach Richarz [35] die höheren Glieder in der Potenzreihenentwicklung der kinetischen und potentiellen Energie

nicht mehr vernachlässigen. Daher sind kinetische und potentielle Energie eines Atoms nicht mehr einander gleich, auch nicht mehr proportional, wenn sie auch im allgemeinen noch gleichzeitig miteinander wachsen werden. Man erhält dann allgemeiner für die Atomwärme bei konstantem Volumen:

$$A\,C_v = 6{,}0 - N\frac{d\overline{F}_4}{d\,T}. \tag{15}$$

$\overline{F}_4$ ist der über eine längere Bewegungszeit genommene Mittelwert einer Funktion F_4, homogen vierten Grades nach den Schwerpunktskoordinaten x, y, z eines Atoms, bezogen auf den Ort des Schwerpunkts in der Gleichgewichtslage als Anfangspunkt.

Das Zusatzglied in (15) trägt der gegenseitigen Beeinflussung der Nachbaratome Rechnung und kann, wenn man auf die zwischen den Atomen wirksamen Kräfte nicht näher eingeht, ebensogut positiv wie negativ sein. Diese Kräfte können sich mit der Temperatur sehr wohl so ändern, daß auch $\frac{d\overline{F}_4}{d\,T}$ seinerseits noch Funktion von T ist. Dann würde also C_v von der Temperatur abhängig werden. Daß dies bei den festen Elementen, die den Normalwert der Atomwärme erheblich unterschreiten, in besonders starkem Maße der Fall ist, hat zuerst H. F. Weber [2] gefunden (C, B, Si).

Die jetzt fallen gelassene Annahme, daß die Verrückungen eines Atoms klein sind gegen die Abstände von den Nachbaratomen, wird um so weniger erfüllt sein, je kleiner die Abstände zwischen den Atomzentren sind, also bei den Elementen mit besonders kleinem Atomvolumen. Ferner begünstigt kleine Masse, also kleines Atomgewicht, die gegenseitige Annäherung und Beeinflussung der Atome, da bei derselben Temperatur, also bei gegebener lebendiger Kraft, die Atome sich infolge ihrer Wärmebewegung um so weiter aus der Gleichgewichtslage entfernen, je kleiner ihre Masse ist.

Wenn kleines Atomvolumen und kleines Atomgewicht zusammentreffen, ist die Voraussetzung am wenigsten erfüllt. Man erhält daher in den ersten Minimis der Kurve des periodischen Systems die größten Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetze und die stärkste Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme: Be, B, C in erster Linie; Mg, Al, Si, P, S mit kleineren, aber immer noch erheblichen Abweichungen und Temperaturkoeffizienten.

Bei höherer Temperatur wird der Einfluß von kleinem Atomvolumen und kleinem Atomgewicht geringer sein als bei tieferer Temperatur, da das Atomvolumen mit der Temperatur wächst und die Atom-

abstände sich durch die Erwärmung vergrößern, so daß die gegenseitige Beeinflussung der Atome geringer wird. Daher sind in tiefer Temperatur die zu kleinen Atomwärmenwerte besonders zahlreich und nähern sich mit zunehmender Temperatur dem Normalwert (H. F. Weber [2], Behn [9, 12]).

Außer durch eine gleichmäßige Annäherung aller Atome kann die Kleinheit des Atomvolumens auch noch durch die Annäherung einzelner Atome aneinander, durch Komplexbildung bedingt sein (Richarz [21]). Ein solcher Zustand wird durch einen an und für sich schon vorhandenen kleinen Atomabstand offenbar begünstigt, da die allgemeine Annäherung der Atome durch Vermehrung der Kohäsionskräfte dazu führen kann, daß einzelne sich zusammenballen, so daß es verständlich wird, wenn kleines Atomvolumen und daraus folgende Unterschreitung des normalen Atomwärmenwertes mit Komplexbildung verbunden auftritt. In der Tat haben diejenigen Elemente die kleinsten Atomwärmen (z. B. C), welche die kleinsten Atomvolumina und zugleich am ausgeprägtesten die Fähigkeit besitzen, in allotropen Modifikationen aufzutreten, welche Eigenschaft man durch die Bildung verschieden großer Atomkomplexe zu erklären pflegt. Es sind meist Metalloide, in Übereinstimmung mit der auch für andere physikalische Eigenschaften erklärenden Annahme, daß die Molekeln der Metalloide nicht einatomig sind wie die der Metalle.

Die Komplexbildung bei den allotropen Modifikationen muß größere Unfreiheit in der Wärmebewegung der Atome zur Folge haben, so daß nicht mehr alle als frei beweglich in der kinetischen Theorie mitzählen; ein Komplex hat daher eine kleinere Wärmekapazität als die Summe der in ihm enthaltenen Atome. Die Zahl der freibeweglichen Elementargebilde, deren jedem dieselbe kinetische Energie zukommt, ist dadurch herabgesetzt, und man muß in Gleichung (9) für N statt der normalen Anzahl der Atome eine kleinere Zahl annehmen, so daß AC_v kleiner wird als normal.

Aus demselben Grunde hat auch das Neumann-Kopp-Joulesche Gesetz von der Additivität der Atomwärmen in einer chemischen Verbindung noch weniger umfangreiche Gültigkeit als das Dulong-Petitsche Gesetz. Nur diejenigen Verbindungen können einen annähernd normalen Wert für die Molekularwärme ergeben, bei denen die durch die Zusammenballung der Atome zu Molekülen bedingte Unfreiheit klein ist gegenüber der noch vorhandenen Bewegungsfreiheit der einzelnen Atome im Molekül.

Die Zusammenballung der Atome zu Komplexen wird durch Ab-

kühlung begünstigt, wodurch gleichfalls allgemein eine Abnahme der spezifischen Wärme wie auch des Volumens mit sinkender Temperatur bewirkt wird. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Komplexe beim absoluten Nullpunkt der Temperatur eine überaus große Anzahl von Atomen umfassen, so daß die Anzahl N der freien Massenteile und damit auch die spezifische Wärme hier praktisch gleich Null wird (Richarz [85]).

Die Lösung der Atomkomplexe mit steigender Temperatur hat zur Folge, daß die bei tiefen Temperaturen zu kleinen Atomwärmenwerte bei Erwärmung bis zum normalen Werte erhöht werden und nach Erreichung dieses Normalwertes ein erheblich geringeres Ansteigen mit der Temperatur zeigen.

Nach diesen Vorstellungen ist zu erwarten, daß bei einem Element, das eine zu kleine Atomwärme besitzt und in allotropen Modifikationen vorkommt, die spezifische Wärme der einzelnen Modifikationen um so kleiner sein wird, je kleiner das Atomvolumen oder je größer die Dichte ist (Richarz [21]). Die Bestimmungen älterer Forscher, ergänzt von Wigand [24, 26, 29, 36, 37] für *As*, *S*, *P*, *Sn* durch Messungen der Dichte und der spezifischen Wärme mit dem Eiskalorimeter, ergeben die in der folgenden Tabelle enthaltene Bestätigung dieser Regel.

Nach einer neuen Bestimmung der spezifischen Wärme des grauen Zinns durch Brönstedt [86], der einen kleineren Wert als für die weiße Modifikation fand, liegt für das Zinn allein eine Ausnahme von der Regel vor. Sollte sich dies bestätigen, so wäre es immer noch möglich, daß diese Ausnahme nur für C_p vorliegt, während man vielleicht für C_v eine andere Sachlage vorfinden würde; eine allgemeine Gültigkeit der Richarzschen Regel ist nach der Theorie nur für C_v zu erwarten. Die Differenz $(C_p - C_v)$, der für die festen Körper die Arbeit gegen die Kohäsionskräfte bei freier Ausdehnung entspricht, kann bei zwei Modifikationen einer Substanz sehr wohl so verschieden sein, daß sich für C_v das umgekehrte Größenverhältnis ergibt wie für C_p. Schließlich ist noch zu bemerken, daß eine bei Begründung der Richarzschen Regel gemachte Voraussetzung, nämlich unternormale Atomwärme, für Zinn nicht zutrifft; bei 0^0 ist $A C_p = 6{,}3$ für weißes Zinn.

Auch für die verschiedenen Modifikationen des Eisens in höherer Temperatur scheint nach Oberhoffer [47] die Regel zuzutreffen; doch fehlen noch exakte Angaben über die Dichten.

Von den allotropen Modifikationen eines Elements wird die mit dem kleinsten Atomvolumen, also der größten Dichte, nach den ent-

Substanz	Modifikation	Dichte	Spezifische Wärme	Temperatur (zur spez. W.)
Kohlenstoff . . .	Diamant	3,518	0,1128	10,7
	Graphit	2,25	0,1604	10,8
	amorph (Gaskohle)	1,885	0,2040	24—68
Bor	kristall.	2,535	0,2518	0—100
	amorph	2,45	0,3066	0—100
Silizium	kristall.	2,49	0,165	21
	amorph	2,35	0,214	21
Phosphor	rot	2,296	0,1829	0—51
	gelb	1,828	0,202	13—36
Schwefel	rhombisch	2,06	0,1728	0—54
	monoklin	1,96	0,1809	0—52
	amorph, unlösl.	1,89	0,1902	0—53
	amorph, lösl.	1,86	0,2483	0—50
Arsen	grau	5,87	0,0822	0—100
	schwarz	4,78	0,0861	0—100
Selen	kristall.	4,8	0,0840	22—62
	amorph	4,3	0,1125	21—57
Tellur	kristall.	6,3	0,0483	15—100
	amorph	6,0	0,0525	15—100
Zinn	weiß	7,30	0,0542	0—21
	grau	5,85	0,0589	0—18

wickelten Vorstellungen nicht nur die kleinste Atomwärme, sondern auch die stärkste Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme aufweisen, was bei tiefer Temperatur besonders deutlich werden wird (bestätigt für Kohlenstoff durch H. F. Weber [2]).

Den allotropen Modifikationen völlig entsprechend aufzufassen sind die verschiedenen Bearbeitungszustände desselben Metalls (gegossen, gehämmert, gewalzt, gezogen, geglüht). Nach Schletts eiskalorimetrischen Untersuchungen [45] hat bei Platin und Nickel in der Tat die dichtere Bearbeitungsform die kleinere spezifische Wärme.

Daß Komplexbildung die spezifische Wärme verkleinert, ist schließlich auch durch die eiskalorimetrischen Versuche von Richter [52, 83] und Dippel [65] an Blei-Wismut-Legierungen und Heuslerschen ferromagnetischen Legierungen (*Mn*, *Al*, *Cu*) erwiesen worden. Bei langsamem Abkühlen nach dem Guß der Legierung oder durch „Altern“ kann man intensivere Bildung von Molekularaggregaten und dadurch

größere Unfreiheit für die Wärmebewegung der Molekeln erreichen als durch schnelle Kühlung. Das zeigt sich auch durch die kleinere magnetische Hysterese Heuslerscher Legierungen beim schnellen Abkühlen. Die spezifische Wärme abgeschreckter Legierungen nimmt beim Altern infolge der zunehmenden Komplexbildung ab.

Auf Grund seiner Versuche mit Wismut-Zinn- und Wismut-Blei-Legierungen kommt Richter [52] zu dem Schluß, daß sich die Richarzsche Regel möglicherweise auf solche Legierungen anwenden läßt, deren Komponenten keine chemische Verbindung eingehen, nicht jedoch auf Legierungen mit chemischen Verbindungen. Die Regel lautet dann: falls die Dichte einer Legierung kleiner ist als nach der Mischungsregel, wird die spezifische Wärme größer sein als der aus der prozentualen Zusammensetzung der Legierung berechnete Wert.

Die Regel, daß sich bei allotroper Umwandlung eines Körpers die spezifische Wärme im umgekehrten Sinne ändert wie die Dichte, ist nicht nur für Elemente gültig; auch polymorphe Verbindungen folgen ihr, soweit nicht durch die Intensität der intramolekularen Kräfte, wie für das Molekularwärmengesetz von Verbindungen, eine Komplizierung der Verhältnisse eintritt.

Wenn man auch den flüssigen Aggregatzustand als allotrope Modifikation betrachtet, die jedenfalls weniger Komplexe enthält als der feste, so findet man (mit Ausnahme von Wismut und Wasser, deren molekularer Aufbau auch aus anderen Gründen als komplizierter angesehen wird) die Regel überall bestätigt, bei Elementen wie bei Verbindungen.

Die bisher genannten Ursachen für die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur gelten, wenn sie auch experimentell an C_p geprüft worden sind, bereits für C_v. Aber selbst wenn C_v konstant ist für verschiedene Temperaturen, so folgt doch aus der Thermodynamik, daß C_p mit der Temperatur zunehmen wird. Die Formel

$$J(C_p - C_v)\frac{\partial v}{\partial p} = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2 \tag{16}$$

gestattet, die Temperaturabhängigkeit von C_p aus den Temperaturkoeffizienten der Kompressibilität und der thermischen Ausdehnung zu berechnen, wie Richarz [35, 53] und Protz [62] gezeigt haben. Über andere Berechnungen des Temperaturverlaufs von $(C_p - C_v)$ vgl. Eucken [80, S. 508].

Wenn auch die Unterschreitungen des Normalwertes der Atomwärme erheblicher und zahlreicher sind, so verdienen doch die Überschreitungen keine geringere Beachtung. Die Differenz $(C_p - C_v)$

als erster, theoretisch motivierter Grund für Atomwärmen größer als 6, wenn man das experimentell ermittelte C_p verwendet, wurde bereits besprochen.

Eine andere Ursache für zu große Atomwärmenwerte und zugleich für eine besonders starke Temperaturabhängigkeit ist folgende: Die experimentell bestimmte spezifische Wärme kann außer der wirklichen spezifischen Wärme noch einen Betrag von latenter Wärme enthalten, wenn sich die Temperatur der Substanz dem Schmelzpunkt oder einem anderen Umwandlungspunkt nähert. Ist der Umwandlungspunkt unscharf, so daß die molekulare Umlagerung des Körpers und damit auch die Aufnahme der latenten Wärme schon bei tieferer Temperatur beginnt, so macht sich das in einer starken, beschleunigten Zunahme der scheinbaren spezifischen Wärme mit wachsender Temperatur bemerkbar. Der Umwandlungsvorgang kann sich mitunter über einen großen Temperaturbereich erstrecken; bei Metallen liegt häufig der erste Beginn der Schmelzung mehr als 100° unter dem Schmelzpunkt.

Die spezifische Wärme erfährt also aus diesem Grunde eine scheinbare Vergrößerung, die mit Annäherung an den Umwandlungspunkt so stark zunehmen kann, daß man ganz gegen die Regel die spezifische Wärme des festen Zustandes größer findet als die des flüssigen (Bruner [5], Massol und Faucon [75]).

Tammann [17, S. 14] führt diese Anomalie in Übereinstimmung mit den Versuchen von Bogojawlensky [22] auf den Einfluß fremder Beimengungen zurück, indem er darauf hinweist, daß der Energiezuwachs beim Schmelzen nur für einen chemisch homogenen Stoff diskontinuierlich sein kann. Man beobachtet die Erscheinung besonders ausgeprägt bei organischen Verbindungen, aber auch bei Elementen, z. B. bei gelbem Phosphor und Metallen (Wigand [34, 38, S. 105], Schimpff [61, S. 31]).

Auf dieselbe Ursache ist es zurückzuführen, wenn Weiß und Beck [54] für Eisen, Nickel und Magnetit unterhalb der Temperatur, bei der diese Substanzen unmagnetisch werden, größere spezifische Wärmen fanden als oberhalb dieses Punktes. Hier ist die zusammen mit der spezifischen Wärme auftretende latente Wärme diejenige Energie, die zur Vernichtung des Ferromagnetismus bereits in einem größeren Temperaturbereiche unterhalb des Umwandlungspunktes verbraucht wird. Bereits Lecher [43, 49] fand nach einer neuen elektrischen Methode, die zur Bestimmung der wahren spezifischen Wärme von Metallen bei hohen Temperaturen geeignet ist, für Eisen und

Nickel solche Anomalien der spezifischen Wärme und deutete sie durch molekulare Umwandlungen, die sich über ein sehr weites Temperaturintervall erstrecken.

Falls im gemessenen C_p irgendein Betrag von latenter Wärme steckt, so wird die Atomwärme zu groß erscheinen. Die Überschreitungen des Normalwertes lassen sich in vielen Fällen hierdurch erklären.

Als weitere Ursache für übernormale Atomwärmenwerte wird für metallische Leiter die Beteiligung der freien Elektronen an der spezifischen Wärme angesehen. Falls die elektrischen Quanten frei beweglich sind und ihre Anzahl mit der der Atome vergleichbar ist, muß ihre Energie auf der rechten Seite von (9) für AC_v mitzählen. Legt man die Anschauungen der Elektronentheorien von H. A. Lorentz und J. J. Thomson zugrunde, nach denen die Elektronen vollkommen freie Gebilde sein sollen, so müßte der Beitrag der freien Elektronen zur Atomwärme wegen ihrer großen Zahl, die man zur Erklärung des Wiedemann-Franzschen Gesetzes u. a. Erscheinungen der Metallelektronik annimmt, erheblicher sein, als das Experiment ergibt. Man kann daher im allgemeinen nach diesen Theorien den Elektronen keine sehr merkliche spezifische Wärme zuschreiben. In Übereinstimmung damit stehen die Beobachtungen von Richter [52] über die spezifische Wärme von Legierungen bei mittleren Temperaturen. Ein wesentlicher Einfluß der Leitungselektronen auf die spezifische Wärme ist danach nicht zu erkennen, was sich daraus ergibt, wenn man für die untersuchten Legierungen das Verhalten des thermischen und elektrischen Leitvermögens einerseits sowie der spezifischen Wärme andererseits zur Mischungsregel vergleicht.

Wie eine solche, trotz ihrer großen Anzahl untergeordnete Bedeutung der Leitungselektronen für die Wärmeenergie zu deuten wäre, ist noch eine offene Frage. Richarz [53] und Richter [52] vermuten, in Anlehnung an die ältere Elektronentheorie von W. Giese, daß die Leitungselektronen nicht immer, sondern nur für kurze Zeiten als frei zu betrachten sind, verhältnismäßig lange Zeit aber sich unfrei zusammen mit den Atomen bewegen. Bei längerer Dauer der Freiheit hingegen und bei vermehrter Anzahl müßten sie sich dann auch stärker in dem Werte von N der Gleichung (9) geltend machen, und zwar indem sie ihn vergrößern, so daß AC_v übernormal groß würde. Die starken Überschreitungen des normalen Atomwärmenwertes bei K, Na, Li in mittleren und höheren Temperaturen beruhen nach Richarz vielleicht auf einer solchen Mitwirkung freier Elektronen (vgl. auch

Protz [62]). Diese Annahme für die Alkalimetalle würde mit ihrem guten Leitvermögen und stark elektropositiven Charakter übereinstimmen; denn der elektropositive Charakter der Metalle begünstigt die Freilassung negativer Elektronen von seiten der Atome in die Atomzwischenräume hinein. Bei den Alkalimetallen (K) kann sich diese Begünstigung sogar bis zur Emission von Elektronen aus der Metalloberfläche in die Umgebung bei gewöhnlicher Temperatur steigern.

Auch Koenigsberger [64, S. 220; 72, 84] ist der Meinung, daß die freien Elektronen zur spezifischen Wärme besonders der Metalle, aber auch der Halbleiter in höherer Temperatur erheblich beitragen und dadurch die übernormalen Werte der Atomwärme bewirken. Er fügt der Atomwärmeformel ein Zusatzglied, das die kinetische Energie der Elektronen berücksichtigt, zu und berechnet ihre mittlere Anzahl pro Atom für Metalle (Pt und Ag) als unabhängig von der Temperatur zu etwa $^1/_3$.

Eine andere Erklärung für die in der Regel geringe spezifische Wärme der Elektronen mit Beibehaltung der Vorstellungen von Thomson und Lorentz versucht Reinganum [73], der zuerst auf dieses Problem aufmerksam gemacht hat [13, S. 401]. Er weist darauf hin, daß die spezifische Wärme des freien Elektrons nicht nur durch seine kinetische Energie, sondern auch durch seinen Inhalt an potentieller Energie bestimmt ist, und daß die potentielle Energie der zwischen den Atomen und Elektronen wirkenden Kräfte mit wachsender Temperatur abnehmen kann. Berücksichtigt man dies, so wird nach Lorentz die spezifische Wärme der freien Elektronen nur $^2/_3$ von der Zunahme ihrer kinetischen Energie pro 1^0 Temperaturerhöhung, während nach Thomsons Elektronentheorie die spezifische Wärme des Elektrons sogar nur $^1/_3$ der allein aus seiner lebendigen Kraft berechneten ist. Diese Berechnungen Reinganums zeigen also ebenso wie die Richarzschen Anschauungen einen Mittelweg zwischen der Ansicht Koenigsbergers, der die volle kinetische Energie für sämtliche freie Elektronen einsetzt, und der früheren Meinung, daß die spezifische Wärme der Elektronen gleich Null sei.

Einsteinsche Theorie.

Auf einem neuen Wege hat Einstein [39] versucht, die Unterschreitungen des normalen Atomwärmenwertes und die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme theoretisch zu deuten. Er nimmt anstatt der gleichmäßigen Energieverteilung der Molekularkinetik (Gleichung (11)) eine quantenhafte Verteilung der Energie auf die

monochromatisch schwingenden Elementargebilde an und überträgt so die Planck sche Energiequantenhypothese der Strahlungslehre auf die periodische Wärmebewegung materieller Teilchen.

Die mittlere Energie $\overline{E}$ eines periodisch schwingenden Teilchens, dessen Frequenz ν von seiner Schwingungsenergie unabhängig ist, hat dann nach Plancks Theorie den folgenden Wert:

$$\overline{E} = \frac{3R}{N} \cdot \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}; \tag{17}$$

β ist eine universelle Konstante, die mit dem „elementaren Wirkungsquantum" h durch die Beziehung $h = \frac{\beta R}{N}$ verknüpft ist.

Wenn alle N Elementargebilde dieselbe Eigenfrequenz ν besitzen, so wird nach (17) und (9) die Atomwärme bei konstantem Volumen

$$A C_v = 3R \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}, \tag{18}$$

worin $3R = 6{,}0$ ist. Sind mehrere Gattungen von Elementargebilden mit verschiedenen ν-Werten vorhanden, so ist die rechte Seite von (18) über alle ν zu summieren.

Als die schwingenden Elementargebilde werden von Einstein positive und negative Atomionen und auch ungeladene Wärmeträger angenommen. Die Schwingungen der Atomionen machen sich, entsprechend ihrer Eigenfrequenz ν, optisch durch selektive Absorption und Reflexion im Ultrarot bemerkbar. Die ultravioletten Eigenfrequenzen sollen den Eigenschwingungen der Verschiebungselektronen relativ zu den ponderabeln Atomen, auf denen sie sitzen, entsprechen, tragen aber zur spezifischen Wärme bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich bei.

Die Formel (18) stellt den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme seinem allgemeinen Charakter nach richtig dar und bedeutet insofern einen wesentlichen Fortschritt, als zum ersten Male die Temperaturfunktion der spezifischen Wärme statt durch eine empirische Potenzreihe, durch eine rationell begründete Form ausgedrückt worden ist. Jedoch wird dieser Vorzug beeinträchtigt einmal durch die noch nicht vollkommene Sicherheit der Planckschen Grundannahme über die Energiequanten, sodann dadurch, daß die Einsteinsche Formel (18) mit der Erfahrung nur bei einigen einfachen Körpern in gewöhnlicher und höherer Temperatur exakt übereinstimmt, in den tiefen Temperaturen aber allgemein versagt. Eine der Ursachen dafür, die Annahme

monochromatischer, rein sinusförmiger Atomschwingungen, läßt Einstein [76] später fallen, indem er wegen der Dämpfung durch die Nachbaratome breite Schwingungsbanden annimmt.

Die von Nernst und Lindemann [71] durch Anpassung an die Versuchsdaten abgeänderte Quantenformel mit ganzen und halben Energiequanten:

$$A C_v = \frac{3}{2} R \left[\frac{\left(\frac{\beta \nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta \nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta \nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta \nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{2T}} - 1\right)^2} \right] \tag{19}$$

gibt den beobachteten Temperaturverlauf der Atomwärme und Molekularwärme bis zu den tiefsten Temperaturen für manche einfache Körper gut wieder, besonders die asymptotische Annäherung der spezifischen Wärme an den Wert Null beim absoluten Nullpunkt, und steht bezüglich der Eigenfrequenzen in schöner Übereinstimmung mit den Reststrahlenmessungen und andersartigen Bestimmungen von Eigenfrequenzen. Der Sinn der Formel ist aber noch unklar. Sie läßt sich vielleicht durch die Mitwirkung halber Energiequanten deuten. Nach Einstein [76] stellt (19) den primitivsten Ausdruck dafür dar, daß die Atomschwingungen nicht, wie ursprünglich angenommen, monochromatisch, sondern stark gedämpft sind; denn die Nernst-Lindemannsche Formel nimmt an, daß ein Atom in der halben Zeit mit der Frequenz ν, in der anderen Hälfte der Zeit mit der Frequenz $\nu/2$ quasi ungedämpft sinusartig schwinge; die Eigenfrequenz hätte dann einen zwischen ν und $\nu/2$ liegenden Wert.

Wegen der experimentellen Prüfung der Quantenformeln (18) und (19) sei des Näheren auf den Bericht von Eucken [80] verwiesen.

Richarz [85] hat sich über die Stellung seiner Überlegungen zu denen von Einstein etwa so geäußert: Die Einsteinsche Theorie beruht auf einer speziellen Annahme über den Mechanismus des Energieaustausches zwischen den Atomen, während bei den Richarzschen Überlegungen eine Annahme darüber nicht gemacht wird. Auf welche Weise bei Temperatursteigerung die Erhöhung der kinetischen Energie von Atom zu Atom übertragen wird, ist für die Richarzsche Theorie gleichgültig. Diese steht daher nicht im Widerspruch zu dem neuen Gesichtspunkt von Einstein, nach dem der Übergang der Energie von einem Atomion zum anderen durch Strahlung und Resonanz stattfinden müßte, und zwar so, daß die Energie eines Atomions stets nur um ganze Energiequanten wachsen könnte. Über den Energieaustausch

zwischen den von Einstein außer den Atomionen berücksichtigten ungeladenen Wärmeträgern wird nichts angenommen, jedoch muß auch hierbei, wenn die Formel brauchbar sein soll, das Quantengesetz walten.

Die elektromagnetische Resonanz beginnt nach der Energiequantenhypothese, entsprechend den Eigenfrequenzen der Atomionen vom absoluten Nullpunkt an allmählich mit steigender Temperatur und ist erst bei höherer Temperatur vollständig, so daß dann der Normalwert der Atomwärme $AC_v = 6{,}0$ erreicht wird. Der elektromagnetische Mechanismus der quantenhaften Energieübertragung zwischen den Atomionen erklärt daher eine bestimmte Abhängigkeit der Atomwärme von der Temperatur, wie sie ohne diesen Mechanismus nicht verständlich wäre, und zwar so, daß sich beim absoluten Nullpunkt die Atomwärme Null, in tiefen Temperaturen kleinere Werte als der normale und als obere Grenze bei steigender Temperatur der normale Atomwärmenwert des Dulong-Petitschen Gesetzes ergibt; die Abweichungen nach unten sind um so stärker, je größer die Eigenfrequenz ν des schwingenden Atomions ist. Die übernormalen Werte der Atomwärme können mit diesem Übertragungsmechanismus als einzigem jedoch nicht erklärt werden.

Diejenige Wärmemenge, die bei Temperaturerhöhung eines Körpers zur Vermehrung der zwischen den Atomen vorhandenen freien Strahlungsenergie dient, ist bei nicht zu hoher Temperatur nur minimal. Sie beträgt nach Planck [51, S. 2] für ein einatomiges Gas bei etwa 2000° abs. und 0,001 mm Druck ein Viertel von der den Molekularbewegungen zukommenden Energie; bei gewöhnlicher Temperatur ist dieser Bruchteil verschwindend klein, nämlich 0,0001 bei 300° abs., für feste Körper noch kleiner (Richarz [53, S. 156]).

Außer dem Mechanismus der Energieübertragung von Atom zu Atom durch quantenhaften Strahlungsaustausch muß nach Richarz in Metallen noch ein anderer angenommen werden, nämlich die Mitwirkung der freien Leitungselektronen, da diese ja auch nach der Theorie des Wiedemann-Franzschen Gesetzes nicht nur für die Elektrizitätsleitung, sondern auch für die Wärmeleitung die Energieübertragung besorgen. Die freien Elektronen kommen im allgemeinen nur für den Mechanismus der Übertragung der Energie in Betracht, zählen aber für die spezifische Wärme mit ihrer Energie nur in den Fällen merklich als selbständige Gebilde mit, wo ihre Anzahl und Freiheit besonders groß ist; dann bewirken sie übernormal große Atomwärmenwerte.

Zu dem von Einstein gegebenen Grunde für die Temperaturabhängigkeit der Atomwärme bei konstantem Volumen bringt die Richarzsche Theorie noch einige andere selbständige Ursachen: Die mit steigender Temperatur wachsende Zahl der Elektronen und ihr durch vermehrte Freiheit zunehmender Einfluß; die Atomkomplexe, die bei Temperaturerhöhung gelöst werden und in tieferer Temperatur noch ungelöst zu unternormalen Atomwärmen führen; die Zunahme des Atomvolumens mit der Temperatur in den Fällen, wo die Kleinheit des Atomvolumens und Atomgewichts für eine Unterschreitung des Normalwertes verantwortlich zu machen ist. Schließlich ist noch die scheinbar besonders starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme mancher Körper zu erwähnen, die durch mitgemessene latente Wärme bedingt ist.

Für die einatomigen Gase sollte die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme nach der Theorie am geringsten sein, nach Gleichung (2) verschwindend klein, da diese Gase den „idealen" am nächsten kommen. Für sie besteht, wenn wir von eventuellen Kräften zwischen den einzelnen einatomigen Molekeln (Joule-Thomson-Effekt) sowie von einer Rotation der Atome absehen, die Wärmeenergie nur in der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung; und diese ist proportional der absoluten Temperatur anzunehmen, woraus die Konstanz von c_v gegenüber Temperaturänderungen folgt. Soweit bis jetzt Versuche darüber vorliegen, wird diese Konsequenz durch das Experiment bestätigt: für Argon bis 2350° (Pier [60]), für Helium zwischen -15^0 und $+150^0$ (Eggert [63]).

Bei mehratomigen Gasen läßt die Änderung der intramolekularen Anziehung mit der Temperatur (eine Art Dissoziation) voraussehen, daß die spezifische Wärme mit der Temperatur variieren wird. Mit Benutzung der intramolekularen Eigenfrequenzen kann man die Temperaturabhängigkeit von c_v nach Bjerrum [74, 82] durch die Quantenformeln für einige Gase befriedigend darstellen. Die Versuche von Eucken [81] mit Wasserstoff bei tiefen Temperaturen ergaben einen Temperaturverlauf der spezifischen Wärme, der sich durch eine Quantenformel nicht hinreichend wiedergeben läßt; es wird daher außerdem noch der durch die Rotationsbewegung der Moleküle bedingte Anteil der spezifischen Wärme berücksichtigt. Die Molekularwärme des Wasserstoffes hat nach Eucken unterhalb 60° abs. den Wert 3 eines einatomigen Gases.

Da die flüssigen Elemente hinsichtlich der Größenordnung ihrer Atomwärme den festen Körpern näher stehen als den Gasen,

liegt es nahe, anzunehmen, daß die Flüssigkeiten zwar eine gewisse Mittelstellung zwischen den beiden anderen Aggregatzuständen einnehmen, daß ihr Zustand jedoch in kinetischer Hinsicht (entgegen der van der Waalsschen Hypothese) mehr dem festen als dem gasförmigen Aggregatzustand gleicht (Mie [18], Richarz [21, 53]). Der Schmelzprozeß besteht nach der Helmholtzschen Vorstellung in einer Trennung der im festen Zustande noch vorhandenen Atomkomplexe, wodurch die in der Regel größere spezifische Wärme des flüssigen Zustandes, verglichen mit dem festen, erklärt wird, da Komplexbildung nach Richarz die spezifische Wärme herabsetzt. Die Wärmebewegung der Flüssigkeitsatome ist analog zu denken wie ihre unmittelbare, sichtbare Folge, die Brownsche Bewegung von kleinen Teilchen, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind (Richarz [53]): Ein Atom oszilliert demnach zunächst um eine mittlere Lage herum wie bei den festen Körpern. Diese mittlere Lage wandert aber im Unterschied zu den festen Körpern, und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche gegen die der Oszillationen im allgemeinen klein ist. Die Energie dieser progressiven Atombewegung wird kleine Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetze bei flüssigen Elementen stets bedingen. Größere Abweichungen werden aber auftreten, wenn die Progressivbewegung der mittleren Lage des Atomschwerpunktes mit seiner oszillatorischen Bewegung vergleichbar ist.

Halle a. S., im Oktober 1912.

(Eingegangen 4. Oktober 1912.)

Bibliographie des Stark-Doppler-Effektes.

Von Gordon S. Fulcher.

A. Chronologische Ordnung.

1902.

J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, 457.

1905.

J. Stark, Winkelmanns Handbuch **4**, 630—632.

— Nat. **73**, 79.

— Gött. Nachr. 1905, 459—471; Phys. Ztschr. **6**, 892—897.

1906.

P. Ewers, Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 290—321.

W. Hermann, Phys. Ztschr. **7**, 567—569.

— und S. Kinoshita, Phys. Ztschr. **7**, 564—567.

G. F. Hull, Proc. Roy. Soc. A **78**, 80—81; Nat. **74**, 603.
F. Paschen, Phys. Ztschr. **7**, 924.
H. Rau, Phys. Ztschr. **7**, 421—423.
J. Stark, Nat. **73**, 533.
— Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 111—115; Phys. Ztschr. **7**, 249—251.
— Phys. Ztschr. **7**, 251—256.
— Phys. Ztschr. **7**, 747.
— Ann. d. Phys. **21**, 401—456; Astrophys. Journ. **25**, 23—44, 170—194.
J. Stark und W. Hermann, Phys. Ztschr. **7**, 92—97.
J. Stark, W. Hermann und S. Kinoshita, Ann. d. Phys. **21**, 462—469.
J. Stark und K. Siegl, Ann. d. Phys. **21**, 457—461.
B. Strasser und M. Wien, Phys. Ztschr. **7**, 744—746; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 537—542.
J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases, 2 nd ed., 643.

1907.

E. Dorn, Phys. Ztschr. **8**, 589—590.
C. Fredenhagen, Phys. Ztschr. **8**, 927—929.
E. Gehrcke und O. Reichenheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 273 bis 279; Ann. d. Phys. **25**, 877—881; Phys. Ztschr. **8**, 724—726.
G. F. Hull, Astrophys. Journ. **25**, 12—23, 234—235.
— Astrophys. Journ. **26**, 117—119.
M. Iklé, Naturw. Rundschau **22**, Nr. 8 u. 9.
S. Kinoshita, Phys. Ztschr. **8**, 35—38.
F. Paschen, Ann. d. Phys. **23**, 247—260, 261—266, 997—1000.
H. Rau, Phys. Ztschr. **8**, 360, 401.
G. A. Schott, Phil. Mag. **13**, 657—687.
K. Siegl, Wien. Ber. **116**, 129—154.
J. Stark, Phys. Ztschr. **8**, 79—81, 397—402, 913—919.
— Astrophys. Journ. **25**, 230—234.
— Astrophys. Journ. **26**, 63—65.
— Ann. d. Phys. **23**, 798—804.
— Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 231—244.
W. Wien, Ann. d. Phys. **23**, 428.

1908.

H. Gerdien und R. Holm, Ann. d. Phys. **27**, 844—858.
J. Stark, Ann. d. Phys. **26**, 806—832; Berl. Ber. **28**, 554—577.
— Phys. Ztschr. **9**, 767—773; Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 713—725.
J. Stark und W. Steubing, Ann. d. Phys. **26**, 918—926; Berl. Ber. **28**, 578—584.

W. Wien, Münch. Ber. **38**, 55—65; Ann. d. Phys. **27**, 1025—1042.
— Phys. Zeitschr. **9**, 765—767; Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 705—709.

1909.

E. Dorn, Phys. Ztschr. **10**, 614.
E. Gehrcke, Die Strahlen der positiven Elektrizität, S. 46—47, 55—57, 59—60, 65—67, 81, 112—114.
G. S. Fulcher, Smith. Misc. Coll. **52**, 311—315, 318—323.
T. Royds, Phil. Mag. **18**, 895—900.
J. Starck, Phys. Zeitschr. **10**, 752—756.
J. Stark und W. Steubing, Ann. d. Phys. **28**, 974—998.
B. Strasser, Phys. Ztschr. **10**, 404—405.
J. Trowbridge, Am. Journ. Sc. **27**, 245—249; Phil. Mag. **17**, 520—524.
W. Wien, Phys. Zeitschr. **10**, 862.

1910.

H. v. Dechend und W. Hammer, Heid. B. 21. Abh., 305.
E. Gehrcke und O. Reichenheim, Phys. Ztschr. **11**, 732—734; Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 414—419, 490; Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 583—585.
J. Koenigsberger und J. Kutschewski, Phys. Ztschr. **11**, 379—389.
O. Reichenheim, Ann. d. Phys. **33**, 747—761.
J. Stark, Phys. Ztschr. **11**, 171—179, 179—193.
— Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 711—718.
B. Strasser, Ann. d. Phys. **31**, 890—918.
— Ann. d. Phys. **32**, 1107—1110.

1911.

H. Baerwald, Ann. d. Phys. **34**, 883—906.
— Ann. d. Phys. **36**, 203—206.
H. v. Dechend und W. Hammer, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 203 bis 205, 312.
— — Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 34—91.
G. S. Fulcher, Astrophys. Journ. **33**, 40—57.
E. Gehrcke und O. Reichenheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 111 bis 118.
F. Lunkenheimer, Ann. d. Phys. **36**, 134—152.
J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 193—202, 353—356, 405—416.
— Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 231—249.
— Ann. d. Phys. **35**, 755—760.
— Ann. d. Phys. **36**, 859—860, 861—865.
— Die elementare Strahlung § 25, § 32.

W. Wien, Berl. Ber. 1911, 773—783.
H. Wilsar, Phys. Ztschr. **12**, 1091—1094.

1912.

G. S. Fulcher, Astrophys. Journ. **35**, 101—108; Phys. Ztschr. **13**, 224—228.
F. Lunkenheimer, Ann. d. Phys. **37**, 823—831.
F. Paschen, Ann. d. Phys. **37**, 599—600.
J. Stark, Ann. d. Phys. **38**, 459—466, 470—472; **39**, 1185—1200.
— Phys. Ztschr. **13**, 532—535.
J. Stark und G. Wendt, Ann. d. Phys. **38**, 679—681.
L. Vegard, Ann. d. Phys. **39**, 111—169.
E. Wagner, Phys. Ztschr. **13**, 257—259.
H. Wilsar, Diss. Würzburg 1912, 82 S.

B. Alphabetische Ordnung.

H. Baerwald, Ann. d. Phys. **34**, 883—906, 1911. Untersuchung der Einwirkung des Magnetfeldes auf den Dopplereffekt der Kanalstrahlen.
— Ann. d. Phys. **36**, 203—206, 1911. Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn Stark zu meiner Mitteilung. (Ann. d. Phys. **34**, 883—906).
H. v. Dechend und W. Hammer, Heidelb. Ber. 21. Abh., 30 S. 1910. Über Kanalstrahlen.
— — Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 203—205, 312, 1911. Das Dopplerspektrum der Wasserstoffkanalstrahlen.
— — Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 34—91, 1911. Bericht über die Kanalstrahlen im elektrischen und magnetischen Feld.
E. Dorn, Phys. Ztschr. **8**, 589—590, 1907. Über Kanalstrahlen in Wasserstoff, Helium und Argon.
— Phys. Ztschr. **10**, 614, 1909. Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen von Neon.
P. Ewers, Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 290—321, 1906. Stand der Forschung über die Kanalstrahlen.
C. Fredenhagen, Phys. Ztschr. **8**. 927—929, 1907. Die Emissionsursache der Hauptserielinien der Alkalimetalle und der Dopplereffekt an den Kanal- und Anodenstrahlen.
G. S. Fulcher, Smithson. Misc. Coll. **52**, 311—315, 318, 319, 321—323, 1908. Our present knowledge of canal rays: a detailed bibliography.
— Astrophys. Journ. **33**, 40—57, 1911. The production of light by canal rays.
— Astrophys. Journ. **35**, 101—108, 1912; Phys. Ztschr. **13**, 224—228, 407, 1912. The Stark-Doppler effect for hydrogen canal rays in air.
E. Gehrcke, Die Strahlen der positiven Elektrizität. S. Hirzel, Leipzig 1909. S. 46—47, 55—57, 59—60, 65—67, 81. 112—114.

E. Gehrcke und O. Reichenheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 273 bis 279, 1907; Phys. Ztschr. **8**, 724—726, 1907; Ann. d. Phys. **25**, 877—881, 1907. Anodenstrahlen IV.

— — Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 414—419, 490, 1910; Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 583—585, 1910; Phys. Ztschr. **11**, 732—734, 1910. Das Dopplerspektrum der Kanalstrahlen.

— — Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 111—118, 1911. Das Dopplerspektrum der Wasserstoffkanalstrahlen.

H. Gerdien und R. Holm, Ann. d. Phys. **27**, 844—858, 1908. Das Spektrum der Kanalstrahlen in Helium.

W. Hammer und H. v. Dechend (s. v. Dechend und Hammer).

W. Hermann, Phys. Ztschr. **7**, 567—569, 1906. Zur Spektroskopie des Stickstoffs (Doppler-Effekt, positive Stickstoffionen).

W. Hermann und S. Kinoshita, Phys. Ztschr. **7**, 564—567, 1906. Spektroskopische Beobachtungen über die Reflexion und Zerstreuung von Kanalstrahlen.

W. Hermann, J. Stark und S. Kinoshita (s. Stark, Hermann und Kinoshita).

W. Hermann und J. Stark (s. Stark und Hermann).

R. Holm und H. Gerdien (s. Gerdien und Holm).

G. F. Hull, Proc. Roy. Soc. A **78**, 80—81, 1906; Nat. **74**, 603, 1906. An investigation of the influence of electric fields on spectral lines: preliminary note.

— Astrophys. Journ. **25**, 12—23, 1907. An investigation of the influence of electric fields on spectral lines.

— Astrophys. Journ. **25**, 234—235, 1907. Doppler effect and polarization in canal rays.

— Astrophys. Journ. **26**, 117—119, 1907. The Doppler effect in the spectrum of hydrogen and mercury.

M. Iklé, Naturw. Rundschau **22**, Nr. 8, 9 u. 10, 1907. Träger und Ursprung des Linien- und Bandenspektrums der Elemente nach den Untersuchungen von J. Stark.

S. Kinoshita, Phys. Ztschr. **8**, 35—38, 1907. Spektralanalytische Beobachtungen an Kanalstrahlen in zusammengesetzten Gasen.

S. Kinoshita und W. Hermann (s. Hermann und Kinoshita).

S. Kinoshita, J. Stark und W. Hermann (s. Stark, Hermann und Kinoshita).

J. Koenigsberger und J. Kutschewski, Phys. Ztschr. **11**, 379—389, 1910. Über den Temperaturbegriff bei der Lichtemission von Kanalstrahlen.

J. **Kutschewski** und J. **Koenigsberger** (s. **Koenigsberger** und **Kutschewski**).

F. **Lunkenheimer**, Ann. d. Phys. **36**, 134—152, 1911. Diss. Würzburg 1911. Über das Intensitätsverhältnis der Serienlinien des Wasserstoffs im Kanalstrahlenspektrum.

— Ann. d. Phys. **37**, 823—831, 1911. Entgegnung auf Herrn Starks Bemerkung zu meiner Abhandlung (Ann. d. Phys. **36**, 134—152, 1911).

F. **Paschen**, Phys. Ztschr. **7**, 924, 1906. Bemerkung zu der Diskussion über den Doppler-Effekt der Kanalstrahlen.

— Ann. d. Phys. **23**, 247—260, 1907. Über den Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Wasserstoffs.

— Ann. d. Phys. **23**, 261—266, 1907. Über den Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Sauerstoffs.

— Ann. d. Phys. **23**, 997—1000, 1907. Erwiderung auf Bemerkungen des Herrn **Stark** zu meinen Arbeiten über den Dopplereffekt.

— Ann. d. Phys. **37**, 599—600, 1912. Intensitätsverteilung im Kanalstrahl-Dopplerstreif.

H. **Rau**, Phys. Ztschr. **7**, 421—423, 1906. Beobachtungen an Kanalstrahlen.

— Phys. Ztschr. **8**, 360, 401, 1907. Dopplereffekt bei den Heliumkanalstrahlen.

O. **Reichenheim**, Ann. d. Phys. **33**, 747—761, 1910. Über die Spektra der Anodenstrahlen.

O. **Reichenheim** und E. **Gehrcke** (s. **Gehrcke** und **Reichenheim**).

T. **Royds**, Phil. Mag. **18**, 895—900, 1909. The Doppler effect in positive rays in hydrogen.

G. C. **Schmidt**, Die Kathodenstrahlen. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1907, 2. Auflage, S. 119.

G. A. **Schott**, Phil. Mag. **13**, 657—687, 1907. On the radiation from moving systems of electrons, and on the spectrum of canal rays.

K. **Siegl**, Wien. Ber. **116**, 129—134, 1907. Untersuchungen der Kanalstrahlen von Sauerstoff.

K. **Siegl** und J. **Stark** (s. **Stark** und **Siegl**).

J. **Stark**, Die Elektrizität in Gasen. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1902, S. 457. Leuchten der ersten Kathodenschicht.

— Winkelmanns Handbuch, 2. Auflage, Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1905, IV, S. 630—632. Erreger und Träger der Strahlung.

— Nat. **73**, 79, 1905. The spectrum of positive rays. (Kanalstrahlen.)

— Gött. Nachr. 1905, 459—471; Phys. Ztschr. **6**, 892—897, 1905.

Der Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen und die Spektra der positiven Atomionen.

J. Stark, Nat. **73**, 533, 1906. Spectral series in relation to ions.

— Verb. d. D. Phys. Ges. **8**, 111—115, 1906; Phys. Ztschr. **7**, 249 bis 251, 1906. Die elektrische Ladung der Träger von Duplett- und Triplettserien.

— Phys. Ztschr. **7**, 251—256, 1906. Über den Zusammenhang zwischen Translation und Strahlungsintensität positiver Atomionen.

— Phys. Ztschr. **7**, 747, 1906. Bemerkungen zum Vortrag des Herrn M. Wien. Doppler-Effekt in der ersten Kathodenschicht.

— Ann. d. Phys. **21**, 401—456, 1906; Astrophys. Journ. **25**, 23—44, 170—194, 1906. Über die Lichtemission der Kanalstrahlen in Wasserstoff.

— Phys. Ztschr. **8**, 79—81, 1906. Zur Diskussion über den Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen.

— Astrophys. Journ. **25**, 230—234, 1907. Remarks on Hull's observations of the Doppler effect in canal rays.

— Phys. Ztschr. **8**, 397—402, 1907. Bedingungen für die photographische Beobachtung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen.

— Astrophys. Journ. **26**, 63—65, 1907. Photographs of the Doppler effect in the spectrum of hydrogen and of mercury. Rejoinder to Mr. Hull's reply.

— Ann. d. Phys. **23**, 798—804, 1907. Bemerkung zu Herrn Paschens Mitteilung über den Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen.

— Phys. Ztschr. **8**, 913—919, 1907. Beziehung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen zur Planckschen Strahlungstheorie.

— Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 231—244, 1907. Die negative und die positive Elektrizität in der Spektralanalyse.

— Ann. d. Phys. **26**, 806—832, 1908; Berl. Ber. **28**, 554—577, 1908. Über die Spektra des Sauerstoffs (Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen)

— Phys. Ztschr. **9**, 767—773, 1908; Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 713 bis 725. Neue Beobachtungen an Kanalstrahlen in Beziehung zur Lichtquantenhypothese.

— Phys. Ztschr. **10**, 752—756, 1909. Zu den Beobachtungen des Herrn W. Wien über die positive Ladung der Kanalstrahlen.

— Phys. Ztschr. **11**, 171—179, 1910. Über die Kanalstrahlen im parallelen elektrischen Feld.

— Phys. Ztschr. **11**, 179—193, 1910. Zur experimentellen Entscheidung zwischen Lichtquantenhypothese und Ätherwellentheorie. II.

J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 711—718, 1910. Bemerkungen zu neueren Abhandlungen über Kanalstrahlen.

— Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 193—202, 1911. Diskussion über die Intensitätsverteilung im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen.

— Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 353—356, 1911. Bemerkung zu den Beobachtungen der Herren Gehrcke und Reichenheim über den Doppler-Effekt von Wasserstoffkanalstrahlen.

— Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 405—416, 1911; Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 231—249, 1911. Zur Frage nach dem Träger und dem Sitz der Emission von Serienlinien.

— Ann. d. Phys. **35**, 755—760, 1911. Bemerkung zu der Mitteilung des Herrn Baerwald (Ann. d. Phys. **34**, 883—906, 1911).

— Ann. d. Phys. **36**, 859—860, 1911. Antwort auf die Bemerkung des Herrn Baerwald (Ann. d. Phys. **36**, 203—206, 1911).

— Ann. d. Phys. **36**, 861—865, 1911. Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn Lunkenheimer (Ann. d. Phys. **36**, 134—152, 1911).

— Die elementare Strahlung. S. Hirzel, Leipzig 1911, § 25 Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen; § 32 Die Emission bewegter Intensität durch Kanalstrahlen.

— Ann. d. Phys. **38**, 459—466, 1912. Über die Breite des Intensitätsminimums im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen. Antwort an Herrn Paschen.

— Ann. d. Phys. **38**, 470—472, 1912. Antwort auf die Ausführungen des Herrn Lunkenheimer über das Intensitätsverhältnis im Doppler-Effekt von Kanalstrahlen.

— Phys. Ztschr. **13**, 532—535, 1912. Über den Schwellenwert der kinetischen Energie für die Emission bewegter Serienlinien.

— Ann. d. Phys. **39**, 1185—1200, 1912. Zur Diskussion über die Intensitätsverteilung im Kanalstrahlenspektrum.

J. Stark und W. Hermann, Phys. Ztschr. **7**, 92—97, 1905. Spektrum des Lichtes der Kanalstrahlen in Stickstoff und Wasserstoff.

J. Stark, W. Hermann und S. Kinoshita, Ann. d. Phys. **21**, 462 bis 469, 1906. Der Doppler-Effekt im Spektrum des Quecksilbers.

J. Stark und K. Siegl, Ann. d. Phys. **21**, 457—461, 1906. Die Kanalstrahlen in Kalium- und Natriumdampf.

J. Stark und W. Steubing, Ann. d. Phys. **26**, 918—926, 1908; Berl. Ber. **28**, 578—584, 1908. Über die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen in Wasserstoff.

— — Ann. d. Phys. **28**, 974—998. 1909. Spektralanalytische Beobachtungen an Kanalstrahlen mit Hilfe großer Dispersion.

J. Stark und G. Wendt, Ann. d. Phys. **38**, 679—681, 1912. Serienemission an festen Metallverbindungen durch Kanalstrahlen.

W. Steubing und J. Stark (s. Stark und Steubing).

B. Strasser, Phys. Ztschr. **10**, 404—405, 1909. Über den Einfluß von Verunreinigungen auf den Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Wasserstoffs.

— Ann. d. Phys. **31**, 890—918, 1910. Beobachtungen am Doppler-Effekt bei Wasserstoffkanalstrahlen.

— Ann. d. Phys. **32**, 1107—1110, 1910. Beitrag zur Kenntnis des Kanalstrahlenspektrums.

B. Strasser und M. Wien, Phys. Ztschr. **7**, 744—746, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 537—542, 1906. Anwendung der Teleobjektivmethode auf den Dopplereffekt von Kanalstrahlen.

J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases, 2nd ed., 643, 1906.

J. Trowbridge, Am. Journ. Sc. **27**, 245—249, 1909; Phil. Mag. **17**, 520—524, 1909. The Doppler effect in positive rays.

L. Vegard, Ann. d. Phys. **39**, 111—169, 1912. Über die Lichterzeugung in Glimmlicht und Kanalstrahlen.

E. Wagner, Phys. Ztschr. **13**, 257—259, 1912. Änderungen des Dopplereffekts von Wasserstoffkanalstrahlen längs ihrer Flugbahn.

M. Wien und B. Strasser (s. Strasser und Wien).

W. Wien, Ann. d. Phys. **23**, 428, 1907. Die Dämpfung der Schwingungsenergie der Ionen durch Strahlung.

— Münch. Ber. **38**, 55—65, 1908; Ann. d. Phys. **27**, 1025—1042, 1908. Über positive Strahlen.

— Phys. Ztschr. **9**, 765—767, 1908; Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 705 bis 709, 1908. Über positive Strahlen.

— Phys. Ztschr. **10**, 862, 1909. Zu den Beobachtungen an positiven Strahlen des Quecksilbers.

— Berl. Ber. 1911, 773—783. Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Kanalstrahlen.

H. Wilsar, Phys. Ztschr. **12**, 1091—1094, 1911. Über den Ursprung der Träger der bewegten und der ruhenden Intensität der Kanalstrahlen.

— Diss. Würzburg 1912, 82 S. Beobachtungen am Doppler-Effekt der Kanalstrahlen.

Diskussion des Vortrages der Herren Strasser und Wien, Gans (Tübingen), Kaufmann (Bonn), Stark (Hannover), Marx (Leipzig), Runge (Göttingen). Phys. Ztschr. **7**, 746—748, 1906.

Diskussion des Vortrages des Herrn Stark, Debije (München), Phys. Ztschr. **9**, 773, 1908.

Wisconsin University, 25. September 1912.

(Eingegangen 7. Oktober 1912.)

Über die Beziehungen zwischen ferromagnetischen Eigenschaften und chemischem Aufbau (Bericht).

Von **Siegfried Hilpert.**

Mit 9 Figuren.

Literatur:

1. S. Hilpert, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 2218, 1909. B. d. Deutschen phys. Ges. **11**, 293, (1909).
2. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **44**, 1608, 1911.
3. Vgl. z. B. Richarz, Phys. Zeitschr. **12**, 154, 1911.
4. Weiß, Zeitschr. f. Kristallographie **29**, 411 u. 690, 1898.
5. Neues Jahrbuch für Mineralogie usw., Beilage-Band **32**, 491, 1911.
6. Weiß, Journ. de Phys. (3) **5**, 435, 1896 und (4) **9**, 373, 1910.
7. Dissertation, Zürich 1908.
8. Annalen d. Physik (4) **38**, 889ff., 1912.
9. Hilpert, Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 390, 1910.
10. C. r. **118**, 796, 1894.
11. Proc. Roy. Soc. **45**, 318.
12. Honda, Annalen d. Physik **32**, 1008, 1910.
13. Phys. Zeitschr. **9**, 365, 1908.
14. Arch. des Sc. phys. et nat. **31**, 23, 1911.
15. Compt. rend. **118**, 532, (1894); **128**, 304, 1396, (1899).
16. Hilpert, Zeitschr. f. El. **16**, 392, 1910.
17. Hilpert u. Mathesius, Zeitschr. f. El. **18**, 57, 1912.
18. Heusler u. Richarz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **61**, 269f., 1909.
19. Hilpert u. Colver-Glauert, Zeitschr. f. El. **17**, 756ff., 1911.
20. Annalen d. Physik (4) **38**, 915, 1912.
21. Phil. Mag. (5) **29**, 304, 1890.
22. Hilpert u. Mathesius, l. c. S. 61.
23. Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 211, 1905.
24. Metallurgie 1910, S. 415.
25. Dissertation, Zürich 1910.
26. Arch. des Sc. phys. et nat. (4) **31**, 4 u. 89.
27. Hilpert u. Colver-Glauert, l. c.

28. **Guertler u. Tammann**, Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 216, 1905.
29. Dissertation, Zürich 1912.
30. Transactions of the Faraday Soc. VIII, S. 63.
31. **Guertler u. Tammann**, Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 353, 1905.
32. Dissertation, Zürich 1912.
33. **Levin u. Tammann**, Zeitschr. f. anorg. Chem. **47**, 136, 1905.
34. **Hilpert u. Mathesius**, l. c.
35. **Honda**, l. c. S. 1010.
36. l. c. S. 1007.
37. **Voss**, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 35, 73, 1908.
38. Recherches physiques etc. sur l'acier au carbone (Upsala 1904).
39. Transactions of the Faraday Soc. VIII, S. 5.
40. Zeitschr. f. anorg. Chem. **47**, 163, 1905.
41. Stahl u. Eisen 1908. 1478.
42. Transactions of the Faraday Soc. VIII, S. 15.
43. Monatshefte f. Chemie **14**, 353, 1893.
44. C. r. **150**, 687, 1910; Trans. of the Faraday Soc. VIII, S. 65, 1912.
45. Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 260, 1904. B. d. D. phys. Ges. **5**, 219, 1903.
46. Annalen d. Physik (4) **32**, 1017, 1910.
47. Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 1, 1907.
48. B. **40**, 1260—1261, 1267, 1907; Magnetochemie, Berlin 1911, S. 51.
49. B. **44**, 2669, 1911; **Friedrich u. Schön**, Metallurgie 1912, S. 739.
50. Zeitschr. f. physikalische Chemie **66**, 624, 1909.
51. B. **40**, 1266, 1907.
52. Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 241, 1908.
53. **Hilpert u. Dieckmann**, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **44**, 2831, 1911.
54. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 3769, 1908.
55. Dissertation, Berlin (Universität) 1912.
56. C. r. **139**, 1209, 1904; **142**, 1336, 1906.
57. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 1228, 1905; **40**, 1260, 3851, 1907.
58. Zeitschr. f. physikalische Chemie **66**, 614, 1909.
59. Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 24, 1907.
60. l. c. S. 1023 ff.
61. B. d. Deutschen phys. Ges. 1908. 256 ff.

Die Erforschung der Erscheinungen des Ferromagnetismus ist zunächst eine rein physikalische Aufgabe. Man kann ihr jedoch auch eine chemische Seite abgewinnen, wenn man nämlich fragt, an welche Atom- oder Molekülgruppierungen die ferromagnetischen Eigenschaften eigentlich geknüpft sind. Freilich ist die Beantwortung dieser Frage vorläufig noch unmöglich, sobald sie bezüglich der ferromagnetischen Elemente Eisen, Kobalt und Nickel gestellt wird. A priori kann man hier nur so viel sagen, daß es sich um eine atomistische Eigenschaft nicht handelt. Denn der Ferromagnetismus verschwindet durch Erhitzen oder, mit wenigen Ausnahmen, sobald die Atome mit anderen

Elementen zu chemischen Verbindungen zusammengetreten sind. Zu diesen Ausnahmen gehören die ferromagnetischen Abkömmlinge des Eisenoxyds, bei denen es gelungen ist, eine charakteristische Molekülgruppe als Träger des Ferromagnetismus festzustellen (1. Abschnitt). Beim Eisen selbst ebenso wie bei Kobalt und Nickel ist die Zahl oder gar die Bindung der Atome im Molekül noch unbekannt. Hier ergibt sich zunächst die Aufgabe, einen Zusammenhang der ferromagnetischen Eigenschaften mit den verschiedenen Modifikationen aufzufinden und den Einfluß zu studieren, welche die Legierung mit anderen Elementen ausübt. Bei der Besprechung dieser Fragen (2. Abschnitt) ist die Magnetonentheorie und ihre Anwendung nicht einbezogen worden, da sie zu sehr in das Gebiet der reinen Physik hineingeführt hätte. Besonderes chemisches Interesse beanspruchen dagegen die ferromagnetischen Legierungen und Verbindungen des Mangans, da hier nicht das freie Element, sondern die Verbindungen als Träger der ferromagnetischen Eigenschaften auftreten. Die Besprechung (3. Abschnitt) umfaßt lediglich die binären Systeme, in denen die Verhältnisse am übersichtlichsten liegen. Dagegen sind die im Marburger Institut ausgeführten Arbeiten, die eine gesonderte Behandlung verlangen, in diesem Bericht nicht aufgenommen worden.

Ferromagnetische Eisenoxyde (1).

Die bekannteste ferromagnetische Verbindung des Eisens ist der Magnetit, dessen Zusammensetzung etwa der Formel Fe_3O_4 entspricht. Da, wie schon oben erwähnt, fast alle Verbindungen des Eisens paramagnetisch sind, so muß man im Magnetit den chemischen Aufbau als Träger der ferromagnetischen Eigenschaften annehmen. Die Verbindung stellt nun keine bestimmte Oxydationsstufe dar, sondern lediglich eine salzartige Kombination des Oxyds Fe_2O_3 mit dem Oxydul FeO, in der ersteres die Rolle der Säure, letzteres die der Base vertritt. Beide Komponenten sind in reiner Form nur paramagnetisch. Vom Eisenoxyd ist dies, abgesehen von einer weiter unten zu besprechenden Ausnahme, seit langem bekannt, während das Eisenoxydul erst vor kurzem von Hilpert und Beyer (2) in annähernd reiner Form dargestellt wurde. Im Rahmen dieser Arbeit konnte auch für eine Reihe von Zwischenstufen zwischen Fe_3O_4 und FeO die Magnetisierbarkeit in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung bestimmt werden. Dies konnte nur vergleichsweise geschehen, da die Materialien als Pulver vorlagen und somit einer

Messung in absolutem Maß nicht zugänglich waren[1]). Die Resultate sind in Fig. 1 graphisch dargestellt (auf der Ordinate die Magnetisierbarkeit in relativen Zahlen, auf der Abszisse die Zusammensetzung in Mol-Prozenten). Die Magnetisierbarkeit verläuft also keineswegs linear mit der Zusammensetzung, sondern sie wird schon bei 90 Mol-Proz. Oxydul minimal, und das reine Oxydul ist wahrscheinlich nur noch paramagnetisch.

Demnach sind also die beiden Komponenten des Magnetits in freiem Zustand nicht ferromagnetisch, und es fragt sich nun, welche von ihnen in der chemischen Verbindung die ferromagnetischen Eigenschaften bedingt. Das Oxydul ist eine ziemlich starke Base, deren Salze

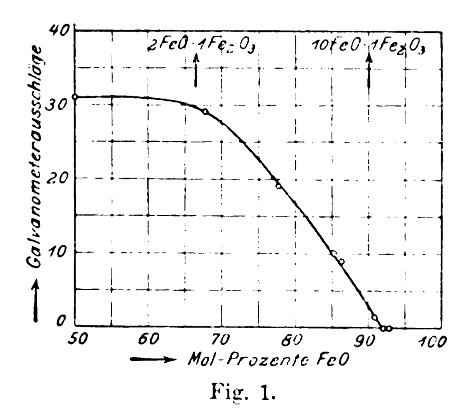


Fig. 1.

durchweg paramagnetisch sind, so z. B. auch der dem Magnetit analog gebaute Chromeisenstein $FeO\,Cr_2O_3$. Dasselbe gilt auch für das Oxyd, dessen basischer Charakter weit weniger ausgeprägt ist, für seine Ver-

1) Für die Ausführung der Messung liegt der Gedanke am nächsten, die Pulver zu Stücken zu pressen, um dem idealen homogenen Körper am nächsten zu kommen. Man muß aber berücksichtigen, daß Permeabilität und Induktion nicht allein von der Wirkung der einzelnen Teilchen, sondern vor allem von gegenseitigen Wechselwirkungen abhängen, die durch das Coulombsche Gesetz bestimmt sind. Bei komprimiertem Material macht sich natürlich jede Änderung des Drucks in magnetischer Hinsicht viel stärker bemerkbar, als bei lockeren Pulvern, in denen die einzelnen Teilchen relativ weit voneinander entfernt sind. Es ergab sich, daß bei lockerer Auffüllung die Entmagnetisierung durch die vielen freien Enden konstant wurde, und die (ballistisch bestimmte) Magnetisierungsintensität war dann bei bestimmter Menge Substanz umgekehrt proportional dem Volumen des Pulvers. Beim Vergleich verschiedener Substanzen muß man berücksichtigen, daß die Unterteilung um so stärker entmagnetisierend wirkt, je größer die Permeabilität des kompakten Materials ist.

bindungen mit Säuren. Als schwache Base kann es aber auch gegenüber der stärkeren Base als Säure auftreten und mit ihnen zu sogenannten Ferriten zusammentreten, zu denen auch der Magneteisenstein als Ferroferrit gehört. Wenn nun das Eisenoxyd als Säure Träger der ferromagnetischen Eigenschaften ist, so muß sich das Eisenoxydul durch andere Basen ersetzen lassen, ohne daß qualitativ der ferromagnetische Charakter geändert wird. Dies konnte in der Tat nachgewiesen werden. Neben einer Reihe in der Natur vorkommender Ferrite, wie $MgO Fe_2 O_3$ (Magnoferrit) und $ZnO Fe_2 O_3$ (Franklinit), ist noch eine Reihe verschiedener anderer Ferrite künstlich dargestellt worden, so die Verbindungen mit Kuprioxyd, Kobaltoxydul, Bleioxyd. Kalziumoxyd, den Alkalien u. a. Unter diesen kommt das Kupferferrit der Magnetisierbarkeit des Magnetits am nächsten. Aber auch sämtliche anderen dargestellten Produkte zeigten deutlich ferromagnetische Eigenschaften. Es muß sonach als erwiesen betrachtet werden, daß nur das Eisenoxyd, und zwar in seiner Eigenschaft als Säure Träger des Ferromagnetismus ist.

Ein scheinbarer Widerspruch besteht noch in der Tatsache, daß unter gewissen Bedingungen auch reines Eisenoxyd ferromagnetisch auftreten kann. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß dies nur der Fall ist, wenn das Material durch vorsichtige Oxydation des Oxyduloxyds bei niederer Temperatur entsteht. Die Reaktion kann in folgender Weise erklärt werden. Die Oxydation greift in dem Molekül $FeO Fe_2 O_3$ die Oxydulgruppe an, ohne sie zunächst aus dem Molekülverband herauszulösen. Sie behält dabei ihre basische Funktion, und aus dem Ferroferrit wird ein Ferriferrit:

$$2(FeO)^{+} 2(Fe_2 O_3)^{-} = (Fe_2 O_3)^{+} 2(Fe_2 O_3)^{-}.$$

Da die Oxydation also an einem Teil des Moleküls stattgefunden hat, der als Träger der magnetischen Eigenschaften nicht in Betracht kommt, so bleiben diese bestehen. Das Ferriferrit ist ferner durchaus instabil und durch Erhitzen auf höhere Temperaturen verwandelt es sich in gewöhnliches Eisenoxyd. Ein Beweis für seine oben abgeleitete Konstitution konnte dadurch erbracht werden, daß sich auch das Kobaltoferrit zu ebenfalls ferromagnetischem Kobaltiferrit oxydieren ließ, dessen Zusammensetzung durch die chemische Analyse nachgewiesen werden konnte. Im magnetischen Eisenoxyd liegt also ein anscheinend ganz einfacher Körper von der Zusammensetzung $Fe_2 O_3$ vor, dem jedoch auf Grund seiner Bildungsweise eine binäre Konstitution zugeschrieben werden muß.

Bei den Versuchen zur Darstellung der Ferrite ergaben sich noch

einige Beiträge zu der Frage, ob kristallinische Struktur für das Zustandekommen ferromagnetischer Eigenschaften notwendig ist, wie verschiedenfach angenommen worden ist (3). Es zeigte sich, daß auch sicherlich amorphe Fällungen durchaus ferromagnetische Eigenschaften zeigen können. Dagegen ist es unzweifelhaft, daß die Kristallisation die Hauptursache bildet für das Auftreten von Koerzitivkraft und Remanenz. Hierfür sprechen ganz besonders die Arbeiten, welche von Weiß (4) und seinen Mitarbeitern am Magnetit und Pyrrotin ausgeführt worden sind.

Im Widerspruch mit dem oben Auseinandergesetzten stehen zunächst Folgerungen, die Mügge (5) aus einer unter mineralogischen Gesichtspunkten ausgeführten Arbeit zieht. Auf Grund von Ätzversuchen mittels schmelzendem Kaliumbisulfat schließt dieser Autor, daß auch in scheinbar unveränderten einheitlichen Magnetitkristallen schon Inhomogenitäten vorhanden sind, die durch die Annahme erklärt werden sollen, daß der Magnetit eine feste Lösung von Eisenoxyd in regulär kristallisierendem Eisenoxydul vorstelle, die aber in langsamer Entmischung und weiterer Oxydation der dadurch frei gewordenen Komponente FeO begriffen sei. Gegen diese Auffassung spricht vor allem die Tatsache, daß bei der Zusammensetzung Fe_3O_4 eine ausgesprochene chemische Verbindung liegt, die bei allen Temperaturen stabil ist. Hiergegen ist die Oxydierbarkeit des Magnetits kein Einwand. Die Frage nach der Zuverläßlichkeit und Einheitlichkeit des Magnetits besitzt für alle Physiker, welche sich in magnetischer oder optischer Hinsicht mit diesem Mineral beschäftigen, naturgemäß die größte Wichtigkeit. Unzweifelhaft variiert die Zusammensetzung des Minerals innerhalb gewisser Grenzen. Ein nicht zu großer Mehrgehalt an Oxydul hat jedoch auf die Magnetisierbarkeit keinen großen Einfluß (vgl. Fig. 1).

Quantitative Messungen der magnetischen Eigenschaften von Ferriten sind bisher nur am Magnetit und Kupriferrit ausgeführt worden. Für den Sättigungswert des Magnetits wurden sowohl an künstlichen wie an natürlichen Produkten von Weiß (6) und Quittner (7) fast gleiche Zahlen ($J = 475$ und 476,5) gefunden. Die große Übereinstimmung, welche hier Materialien ganz verschiedener Herkunft zeigten, läßt darauf schließen, daß der Magnetit doch weniger ungleichmäßig ist, als es nach den Ergebnissen von Mügge erscheint. Die Bestimmung des Sättigungswertes durch Messung des Kerr-Effekts (St. Loria) (8) ergab nur 360—370 cgs. Nach der gleichen Methode wurde für das Kupriferrit die Sättigung zu 140 cgs bestimmt. Die

Berechnung der Magnetisierbarkeit aus dem Kerr-Effekt nach **Du Bois** hat zur Voraussetzung eine größere spiegelnde Fläche von vollkommener chemischer und physikalischer Homogenität. Diese Bedingung ist beim Kupriferrit sicherlich nicht erfüllt, da die zur Messung dienenden Spiegel deutlich porös waren. Der oben angegebene Wert von 140 cgs ist daher wohl zu niedrig.

Sehr merkwürdige Resultate ergaben die Untersuchungen von **Loria** (8) über die Dispersion des Kerr-Effekts. Die älteren Arbeiten von **Du Bois** haben gezeigt, daß bei Eisen, Kobalt und Nickel die Dispersionskurve ausschließlich im Gebiet negativer Werte, beim Magnetit dagegen ausschließlich positiv verläuft. Die Untersuchung des Kupriferrits ergab einen ganz neuen Typus, indem nämlich die im Violett und Blau positive Drehung bei 587 $\mu\mu$ durch den Nullpunkt hindurchgeht und negativ wird. Danach ergab auch die Untersuchung des Magnetits mit vervollkommneten Hilfsmitteln eine Umkehrung in Violett bei 464 $\mu\mu$. Es ist jedenfalls bemerkenswert, daß zwischen den magnetischen Metallen und Oxyden hierin bisher anscheinend ein prinzipieller Unterschied besteht. Eine Deutung ist jedoch bisher nicht gefunden worden.

Eisen, Kobalt und Nickel und deren Legierungen.

a) Die Modifikationen des Eisens und ihre magnetischen Eigenschaften.

Wie schon in der Einleitung kurz erwähnt, ist beim Eisen zunächst die Frage zu beantworten, ob die magnetischen Eigenschaften in einen bestimmten Zusammenhang mit den vorhandenen Modifikationen gebracht werden können. Die Übersicht wird hier jedoch sehr erschwert, da es noch nicht bekannt ist, wieviel Modifikationen das Eisen überhaupt bildet. Metallurgisch unterscheidet man deren drei. α-Eisen ist stabil bis 750^0, β-Eisen zwischen 750 und 910^0 und γ-Eisen oberhalb 910^0. α- und β-Eisen sind chemisch in keiner Weise unterschieden. Der einzige Grund für eine besondere Bezeichnung rührt daher, daß bei 750^0 das Eisen seine ferromagnetischen Eigenschaften verliert, wobei zugleich eine geringe, über ein größeres Temperaturintervall verteilte Diskontinuität der spez. Wärme auftritt.

Gegen die Annahme, daß β-Eisen eine besondere Modifikation darstellt, spricht zunächst ein Vergleich der Veränderungen, welche maximale Permeabilität und Sättigungswert beim Erhitzen des Eisens erfahren (9). Nach den Versuchen von **Curie** (10) erstreckt sich die Abnahme des Sättigungswerts beim Erhitzen auf den ganzen Temperatur-

bereich. Ein stärkerer Abfall tritt erst oberhalb von 700 ^{0} auf, jedoch ohne Diskontinuität. Umgekehrt nimmt nach Hopkinson (11) die Permeabilität mit steigender Temperatur zu, und sie erreicht bei 740 ^{0} Werte bis $\mu = 14000$. Führt man die Veränderung des Sättigungswerts mit steigender Temperatur auf das allmähliche Entstehen einer neuen Modifikation (β-Eisen) zurück, so muß man hier ein dynamisches Gleichgewicht annehmen, das sich mit steigender Temperatur zugunsten des β-Eisens verschiebt. Andererseits würde dann bei 740 ^{0} ein Material, in dem geringe Mengen ferromagnetischer Moleküle durch viele nicht ferromagnetische unterteilt sind, eine enorm hohe Permeabilität zeigen. Das ist recht schwer verständlich. Die Hypothese von Honda (12), daß sich in starken Feldern Mischkristalle von α- und β-Eisen bilden sollen, in schwachen Feldern dagegen nicht, ist nach allem, was wir bisher über den Ferromagnetismus wissen, ausgeschlossen.

Auf Grund ganz anderer Überlegungen kam Weiß (13) schon früher zu der Auffassung, daß β-Eisen keine besondere Modifikation darstellt, und es gelang ihm auch, die als Entmagnetisierungswärme berechnete Zahl mit der experimentell bestimmten Wärmetönung in Übereinstimmung zu bringen. Danach liegt also in der Abnahme der Magnetisierbarkeit mit steigender Temperatur ein rein physikalisches Phänomen vor, indem die kinetische Energie der Moleküle ihre gegenseitige Einwirkung überwindet. In ihren neueren Arbeiten nehmen Weiß und Foëx (14) auf Grund der Magnetonentheorie zwei Modifikationen im Bereich des β-Eisens an, die sich durch ihre verschiedenen Curieschen Konstanten unterscheiden. Die Frage nach der Natur des β-Eisens ist also noch strittig, sie ist aber in chemischer Hinsicht nicht wesentlich. Dasselbe gilt von dem hypothetischen δ-Eisen, dessen Stabilitätsgebiet oberhalb 1400 ^{0} zu liegen scheint.

Dagegen ist das γ-Eisen, das bei 910 ^{0} unter deutlicher Diskontinuität aller physikalischer Eigenschaften entsteht, auch als chemisch durchaus verschieden dadurch charakterisiert, daß es Kohlenstoff bzw. Eisenkarbid (Fe_3C) in fester Lösung aufzunehmen vermag, was beim α-Eisen nicht der Fall ist. Aus dieser festen Lösung kristallisiert während des Abkühlens je nach der Konzentration Eisenkarbid oder α-Eisen aus, bis bei 710 ^{0} beide Komponenten gleichzeitig als Eutektikum entstehen. Dieser Vorgang ist durchaus analog der Kristallisation einer wäßrigen Kochsalzlösung. γ-Eisen ist in seinem Stabilitätsgebiet oberhalb von 910 ^{0} unmagnetisch. In dieser Tatsache liegt der Ausgangspunkt für eine weitverbreitete Auffassung

bezüglich des Zusammenhangs zwischen ferromagnetischen Eigenschaften und Modifikationen beim Eisen. Man schloß nämlich, daß γ-Eisen stets unmagnetisch auftreten müsse, weil dies auch innerhalb seines Stabilitätsgebiets der Fall ist. Nach derselben Auffassung kommen also die ferromagnetischen Eigenschaften ausschließlich dem α-Eisen zu. Setzt man die Richtigkeit dieser Annahmen voraus, so ergibt sich eine bequeme Methode, um in einer Legierung des Eisens die vorhandenen Modifikationen festzustellen. Ist die Legierung magnetisierbar, so ist in ihr das Eisen in der α-Form enthalten, andernfalls in der γ-Form. Weiterhin lassen sich aber auch die Existenzbereiche der einzelnen Modifikationen beim Erhitzen einfach feststellen, indem man das Verschwinden der Magnetisierbarkeit beobachtet. Diese Me-

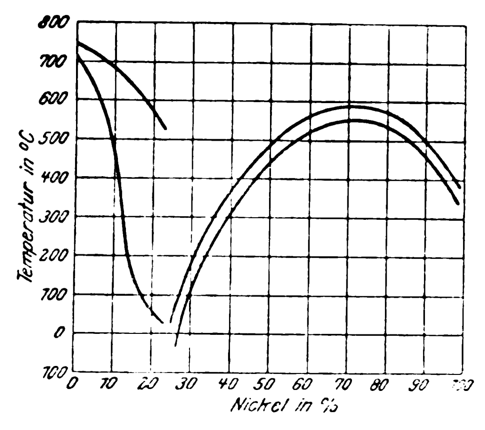


Fig. 2.

thode wurde häufig angewandt, um die Stabilitätsgebiete der einzelnen Modifikationen in den Legierungen zu studieren.

Hierbei müssen zwei scharf getrennte Gruppen unterschieden werden; entweder ist das Zusatzmetall nur im flüssigen, nicht aber im erstarrten Eisen löslich, oder es gibt mit dem Eisen auch im festen Zustande homogene Lösungen. Eine Mittelstellung nimmt hier das Eisenkarbid ein, welches nur im γ-Eisen, nicht aber im α-Eisen löslich ist. Kristallisieren beide Bestandteile nebeneinander im reinen Zustande aus, so ist a priori ein Einfluß der Beimengungen auf die Umwandlungstemperatur nicht zu erwarten. Anders dagegen, wenn feste Lösungen auftreten, wie es gerade bei ferromagnetischen Metallen häufig der Fall ist.

Besonders starken Einfluß hat der Zusatz von Nickel auf die

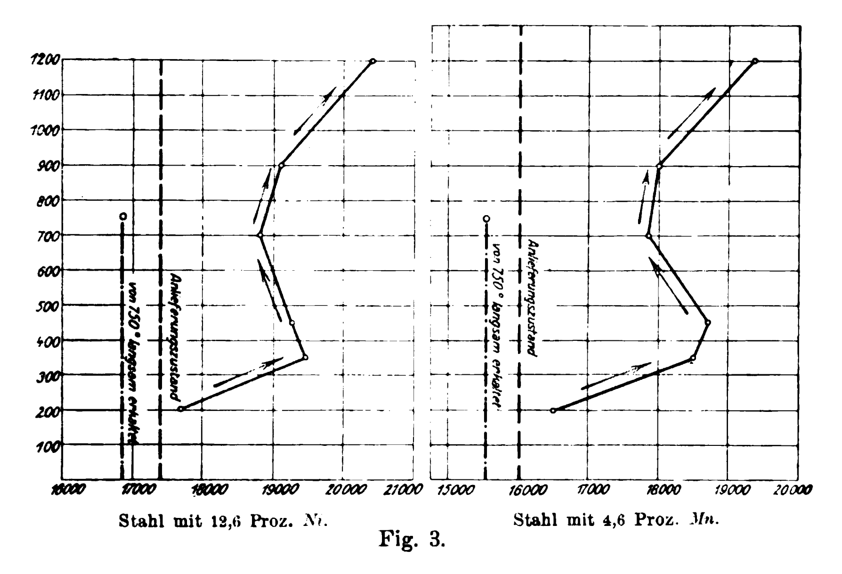
magnetischen Eigenschaften des Eisens. In Fig. 2 sind nach Osmond (15) die Temperaturen, bei welchen während des Erhitzens die Magnetisierbarkeit verschwindet und während des Erkaltens wiederkehrt, in ihrer Abhängigkeit vom Nickelgehalt aufgetragen. Es tritt demnach eine mit dem Nickelgehalt zunehmende Temperaturhysteresis auf, bis bei 25 Proz. Nickel ein Stahl resultiert, der nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur nicht magnetisierbar ist. Diese Gruppe von Stahlen (von 24—27 Proz. *Ni*) werden daher irreversible genannt. Schon bei einem Gehalt von 29 Proz. *Ni* hört diese Erscheinung auf. Die Erklärung an Hand der oben auseinandergesetzten Theorie ist ganz einfach: Oberhalb der Linien ist nur γ-Eisen, unterhalb derselben α-Eisen stabil, und nur zwischen denselben können beide Modifikationen je nach der Temperaturrichtung auftreten.

In derselben Weise wie Nickel wirkt auch Mangan. Eingehende Untersuchungen hierüber liegen jedoch noch nicht vor. Die oben gegebenen Erklärungen lassen sich auch mit den metallographischen Untersuchungsergebnissen in Einklang bringen. Die nicht magnetisierbaren Nickelstahle zeigen nämlich die sogenannte austenitische Struktur, die auch an Stahlen mit geringerem Gehalt an Fremdkörpern beobachtet wurde, welche von hohen Temperaturen (1000°) in Eiswasser plötzlich abgekühlt und danach ebenfalls kaum magnetisierbar waren. Man schloß hieraus, daß durch den Einfluß der in fester Lösung befindlichen Zusätze die Umwandlung von γ- in α-Eisen verhindert würde, und daß die geringe Magnetisierbarkeit auf den konservierten γ-Zustand zurückgeführt werden müsse.

Die ganze Schlußreihe ist jedoch zu wenig begründet (16). Wenn nämlich Eisen auch in seinem Stabilitätsgebiet nicht ferromagnetisch auftritt, so ist es keineswegs notwendig, daß die gleiche Eigenschaft auch bei anderen Temperaturen, also z. B. bei Zimmertemperatur in instabilem Zustand vorhanden ist, vorausgesetzt, daß es gelingt, die Umwandlung zu unterkühlen. Wenn α-Eisen je nach der Temperatur die verschiedensten Magnetisierbarkeiten aufweist, so kann man dies auch vom γ-Eisen annehmen. Das experimentelle Material zur Lösung dieser Frage konnte nur in der Weise herbeigebracht werden, daß Stahle mit Zusätzen, welche die Umwandlungen verzögern, systematischen, thermischen Behandlungen mit nachfolgenden magnetischen Messungen unterzogen wurden. Wenn entschieden werden sollte, an welche Modifikationen der Ferromagnetismus bei Zimmertemperatur geknüpft ist, so mußten bei dieser auch die magnetischen Messungen stattfinden. Das war am bequemsten und bot auch praktisches Interesse. Wie aus den unten beschriebenen Ergebnissen hervorgeht, wären bei der Wahl

einer tieferen Vergleichstemperatur viele Erscheinungen nicht aufgefallen.

Die Untersuchung erstreckte sich auf verschiedene Mangan- und Nickelstahle, die ein durchaus analoges Verhalten aufweisen. Die Resultate (17), welche an Stahlen mit 4,6 Proz. Mangan und 12,6 Proz. Nickel erhalten wurden, sind in Fig. 3 graphisch dargestellt. Auf der Ordinate sind die Temperaturen der thermischen Vorbehandlung aufgetragen. Wenn nichts Besonderes vermerkt, bedeutet dies, daß die Proben nach 5—6stündigem Glühen bei der betreffenden Temperatur in Wasser von Zimmertemperatur abgeschreckt wurden. Auf der Abszisse ist aufgetragen die nachher bei gewöhnlicher Temperatur vorhandene



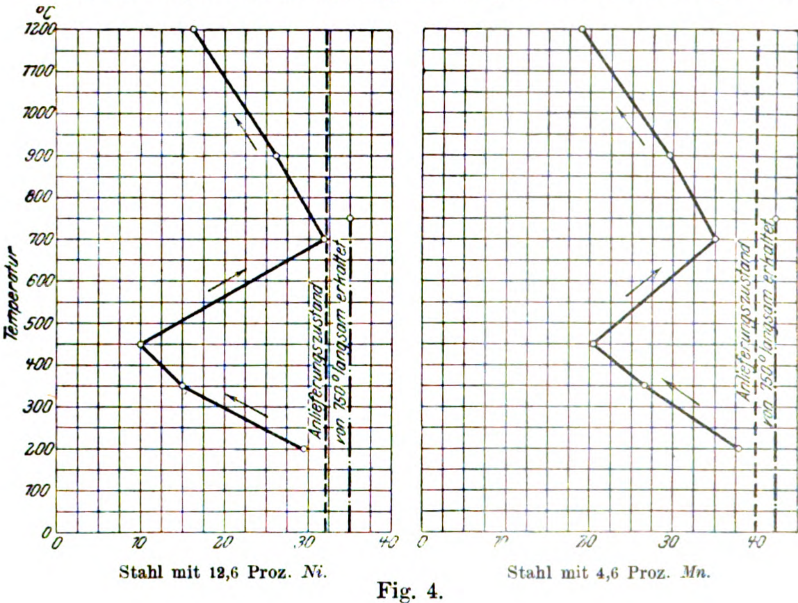
Stahl mit 12,6 Proz. *Ni.* Stahl mit 4,6 Proz. *Mn.*

Fig. 3.

Magnetisierungsintensität in $4\pi J$ für eine Feldstärke von $H = 800$ cgs. Schon geringe Temperaturerhöhung hatte demnach erhebliche Steigerung der Magnetisierbarkeit zur Folge. Es trat dann wieder ein Sinken und dann ein nochmaliges Steigen der Magnetisierbarkeit ein, das bis 1200^0 verfolgt wurde. Die hier erhaltenen Produkte waren die stärkstmagnetischen der ganzen Reihe, und da sie zugleich großenteils austenitische Struktur zeigten, kann diese für nicht magnetisierbare Stahle kaum als charakteristisch gelten. Umgekehrt waren die langsam gekühlten Proben, die demnach zur Umwandlung in α-Eisen genügend Zeit hatten, am wenigsten ferromagnetisch. Auch hier macht sich schon eine Eigenschaft geltend, wenn auch in geringerem Maße, als bei den

weiter unten besprochenen Stahlen, daß die Magnetisierbarkeit vom Temperaturweg abhängig war, der in der Figur durch Pfeile gekennzeichnet ist. So war es z. B. unmöglich, zu dem bei 400° sich einstellenden stark magnetischen Zustand anders zu kommen als auf dem Wege der Erhitzung. Auf dem Wege der Abkühlung von höheren Temperaturen resultierte stets der schwach magnetische Zustand.

Die den einzelnen Magnetisierbarkeiten entsprechenden Koerzitivkräfte sind in Fig. 4 dargestellt. Es besteht demnach zwischen beiden Größen ein enger Zusammenhang, indem jedesmal einem Steigen der



Stahl mit 12,6 Proz. *Ni*. Stahl mit 4,6 Proz. *Mn*.

Fig. 4.

Magnetisierbarkeit ein Sinken der Koerzitivkraft entspricht und umgekehrt.

Bei der Untersuchung der Heuslerschen Legierungen hatte es sich herausgestellt, daß in vielen Fällen abgeschreckte Proben gegenüber den langsam gekühlten eine weit geringere Koerzitivkraft zeigten. Im Anschluß hieran hat Richarz (18) eine Vorstellung über den Zusammenhang der Koerzitivkraft mit der thermischen Vorbehandlung entwickelt. Danach werden bei der Abkühlung mehr oder weniger komplizierte Molekülaggregate gebildet. Bei raschem Verlauf entstehen die einfacheren, bei langsamerem die komplizierteren Gebilde. Im ersteren Fall ist die innere Reibung derselben, wenn sie der richtenden Kraft

des Feldes folgen, geringer und demnach auch die Koerzitivkraft kleiner als im letzteren Fall. Bei den Stahlen sind die Erscheinungen so mannigfaltig, daß die Erklärung augenscheinlich nicht mehr den Tatsachen zu folgen vermag. In den meisten Fällen werden Stahle nämlich gerade durch langsame Kühlung magnetisch weich und durch Abschrecken hart. Bei den Mangan- und Nickelstahlen würde die Erklärung zwar für das Verhalten der von 1200° abgeschreckten Proben ein zutreffendes Bild geben, nicht aber von den dazwischen liegenden

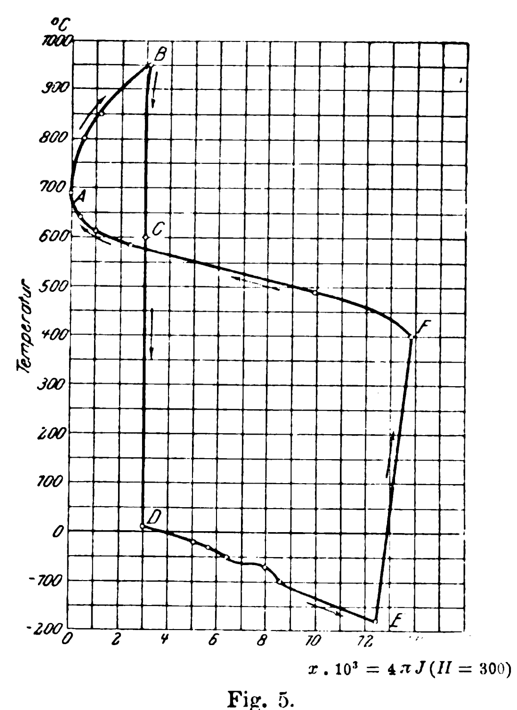


Fig. 5.

Schwankungen. Die hochprozentigen Manganstahle mit ca. 12 Proz. Mangan zeigen wieder ein umgekehrtes Verhalten, indem die Koerzitivkraft mit der Magnetisierbarkeit steigt und sinkt. Jedenfalls lassen sich vorläufig über die tatsächlichen Zusammenhänge auch nicht einmal Vermutungen äußern.

Fundamentale Änderungen treten ein, sobald der Nickelgehalt 24 Proz. und der Mangangehalt 10 Proz. erreicht. Beide Stahle zeichnen sich besonders dadurch aus, daß sie durch thermische Behandlung mit jeder beliebigen Magnetisierbarkeit erhalten werden können. Fig. 5 gibt eine Über-

sicht über die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von der thermischen Vorbehandlung bei einem Stahl mit 24,5 Proz. Nickel (19). Die Art der Auftragung ist die gleiche wie oben, und die Pfeile charakterisieren die Richtung der Temperaturbewegungen. Hervorzuheben ist folgendes. Nach dem Abkühlen auf Temperaturen unter — 10⁰ trat stets Zunahme der Magnetisierbarkeit ein, die bis — 180⁰ verfolgt wurde. Anlassen dieses Produkts bis 400⁰ verstärkte die Magnetisierbarkeit in geringem Grade. Die gleiche Behandlung über 450⁰ hatte ein Fallen der Magnetisierbarkeit zur Folge, und nach dem Erhitzen auf 700⁰ resultierte wieder ein nur wenig ferromagnetischer Zustand[1]). Es war hierbei gleichgültig, in welcher Weise die Abkühlung vorgenommen wird. Im Gebiet zwischen 0 und 400⁰ waren thermische Behandlungen fast ohne Wirkung. Zwischen 600 und 950⁰ trat eine zweite Temperaturhysteresisschleife auf, indem ein dem Punkte *B* entsprechend ferromagnetisches Produkt gebildet wurde. Dieses blieb sowohl bei schneller wie langsamer Abkühlung bestehen, so daß also der unmagnetische Zustand bei 700⁰ lediglich bei Temperaturaufwärtsbewegung erzielt werden konnte.

Bei weiterer Steigerung der Abschrecktemperatur auf 1200⁰ traten auch hier wieder neue stark magnetische Produkte auf, welche das Verhalten der Proben gegen flüssige Luft erheblich veränderten. Fig. 6 (22) stellt dies für einen Stahl mit 11 Proz. Mangan dar. Die linke der beiden Schleifen zeigt die Einwirkung tiefer Temperaturen auf die Magnetisierbarbeit einer von 750⁰ langsam gekühlten Probe, die andere Schleife dasselbe für eine von 1200⁰ abgeschreckten Probe. Letztere behält also ihre größere Magnetisierbarkeit auch nach der Kühlung mit flüssiger Luft, ebenso nach den folgenden Anlassen bis 450⁰, und erst bei etwa 700⁰ findet eine Annäherung statt. Man kann daraus mit Bestimmtheit schließen, daß in dem von 1200⁰ abgeschreckten Stahl mehrere Bestandteile enthalten sind, von denen jedenfalls einer eine verhältnismäßig sehr hohe Magnetisierbarkeit besitzt, die jedoch wegen der starken Unterteilung durch die trotz der raschen Abkühlung

1) Merkwürdigerweise ergab die Bestimmung der Magnetisierbarkeit durch Beobachtung des Kerr-Effekts, welche von Loria (20) ausgeführt wurde, sehr hohe Werte. Diese überraschende Tatsache ist wohl auf die Eigenschaft dieses Stahls zurückzuführen, auch durch mechanische Deformation (Abdrehen, Kaltziehen usw.) ferromagnetisch zu werden. Das Schleifen und Polieren eines Spiegels ist natürlich mit starker mechanischer Beanspruchung der Oberfläche verbunden, die also eine ganz andere Magnetisierbarkeit besitzt, als das übrige Material. Ähnliche Erscheinungen hat schon früher Du Bois (21) an Manganstahlen beobachtet.

entstehenden Umwandlungsprodukte stark verkleinert wird. Leider fehlen vollkommen die theoretischen Grundlagen, auf Grund deren man das Verhalten zweier verschieden magnetischer Bestandteile in einem Stahl beurteilen kann.

Aus den experimentellen Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Es ist unmöglich, aus den bei Zimmertemperatur vorhandenen magnetischen Eigenschaften eines Stahls direkt auf die in ihm enthaltene Modifikation zu folgern. Aus dem Verhalten der durch thermische Behandlung stark beeinflußbaren Nickel- und Manganstahle

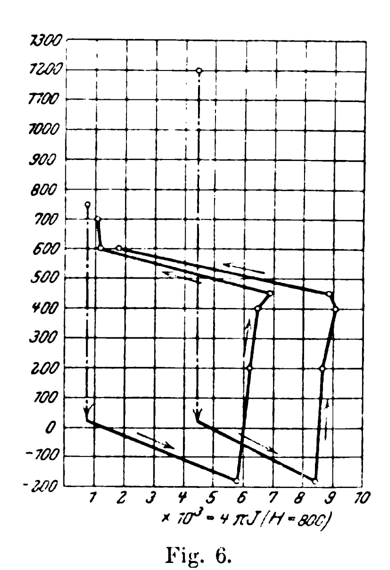


Fig. 6.

ersicht man, daß eine ganze Reihe von Zuständen vorhanden ist. Gerade die bei 1200 ⁰ stabilen Modifikationen zeigen in unterkühltem Zustand bei Zimmertemperatur hohe Magnetisierbarkeit.

Für den bei einer bestimmten Temperatur sich einstellenden Zustand eines Stahls ist ferner der Weg, auf dem diese Temperatur erreicht wird, von großer Bedeutung. In vielen Fällen ist eine ganze Reihe von Zuständen bei einer Temperatur möglich, je nachdem diese auf dem Wege der Abkühlung oder Erhitzung erreicht wird.

b) Die magnetischen Eigenschaften der Legierungen.

Während also den Gegenstand des vorigen Abschnitts die Veränderungen bilden, welche an demselben Stahl durch verschiedene

thermische Behandlung eintreten, sollen nun die ferromagnetischen Eigenschaften der Legierungsreihen in Beziehung mit ihrer quantitativen Zusammensetzung besprochen werden. Zur Untersuchung des Aufbaues der Legierungen ist man heute noch im wesentlichen auf die thermische Analyse im Zusammenhang mit metallographischen Beobachtungen angewiesen. Wenn aber die Komponenten auch in festem Zustande ineinander löslich sind, so vermag selbst ein richtig aufgestelltes Schmelzdiagramm keinen eindeutigen Aufschluß zu liefern, soweit namentlich der Nachweis von Verbindungen in Frage kommt. Besondere Vorsicht verlangt auch der Gebrauch metallographischer Bilder für wissenschaftliche Beweise.

Es scheint nun nach den bisherigen Resultaten, daß das Studium der ferromagnetischen Eigenschaften speziell bei Mischkristallreihen neue Aufklärungen zu erbringen vermag. Es sollen im folgenden an den Legierungen bzw. metallischen Verbindungen, die Eisen, Kobalt und Nickel untereinander und mit anderen Elementen bilden, der Zusammenhang zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischem Aufbau besprochen werden.

Eisen-Nickel. Das Schmelzdiagramm dieser Reihe wurde von Guertler und Tammann (23) aufgestellt und von Ruer und Schütz (24) nachgeprüft. Danach lösen sich beide Metalle auch in festem Zustande in allen Verhältnissen ineinander. Die beiden erstgenannten Autoren halten eine Verbindung von der Formel $FeNi_2$ für möglich. Die eigentümliche Lage der Curieschen Punkte[1] ist schon im vorigen Abschnitt erörtert. Speziell die Irreversibilität bedingt natürlich eine gewisse Schwierigkeit in der Festlegung eines Vergleichszustands. Messungen der Sättigungsintensität wurden bei verschiedenen Temperaturen von Hegg (25) im Laboratorium von P. Weiß ausgeführt. Trägt man die bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessenen und auf 0° abs. extrapolierten Werte als Funktion der Zusammensetzung der untersuchten Legierungen auf, so läßt sich bei einem Gehalt von ca. 34 Proz. *Ni* ein wenn auch nicht sehr ausgeprägter Knick der Verbindungslinie erkennen. Daß bei dieser Zusammensetzung (entsprechend der Formel Fe_2Ni) jedenfalls eine Verbindung liegt, geht aus den von Weiß und Foëx (26) ausgeführten Bestimmungen der Curieschen Konstanten hervor, die, in analoger Weise wie die Magnetisierungsintensitäten aufgetragen, eine gebrochene Linie bilden

[1] Weiterhin soll stets diese von Weiß eingeführte Bezeichnung benutzt werden.

mit dem Knickpunkt bei 34 Proz. *Ni* (Fig. 7). Es muß aber hier darauf hingewiesen werden, daß eine von Weiß und Foëx gemachte Beobachtung bei der Annahme einer Verbindung Schwierigkeiten macht, nämlich die Feststellung einer Umwandlung von β- in γ-Eisen auch bei Legierungen, die gar kein freies Eisen enthalten sollen, z. B. bei 40 Proz. Nickel. Immerhin kann man auch annehmen, daß die fragliche Umwandlung sich nur scheinbar an die des reinen Eisens anschließt und tatsächlich eine andere Ursache besitzt, oder daß bestimmte Atomgruppierungen auch in der Verbindung enthalten sind.

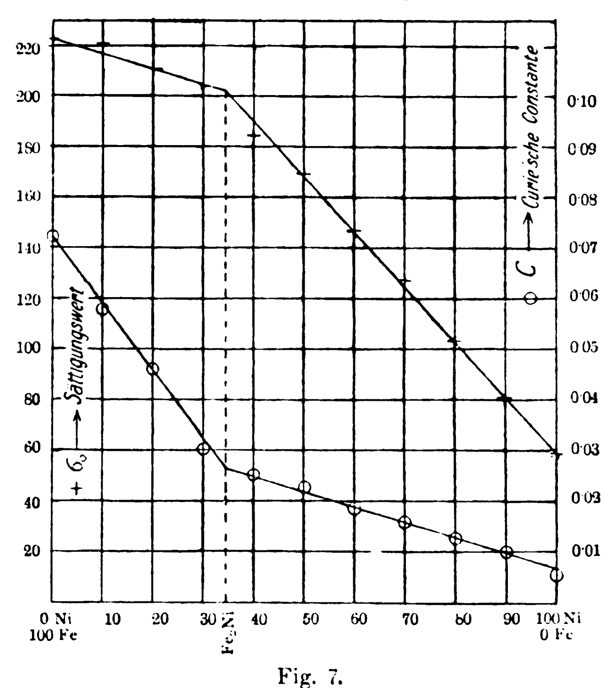


Fig. 7.

Zu denselben Schlüssen wie die Messungen der Magnetisierbarkeit und Curieschen Konstanten führen auch die im vorigen Abschnitt besprochenen Versuche über die magnetischen Eigenschaften der Modifikationen des Eisens. Es hatten sich bestimmte für Eisen charakteristische Einflüsse der thermischen Behandlung ergeben: hohe Magnetisierbarkeit nach Abschrecken bei 1200 ^{0}, Steigerung beim Anlassen auf 400^0 usw. Diese Eigenschaften zeigen sich noch bei 27 Proz. *Ni*, nicht aber mehr bei 33 Proz. *Ni*; auch in anderer Beziehung sind erhebliche Änderungen zu verzeichnen. Während die Stahle bis etwa

30 Proz. *Ni* hohe Koerzitivkraft und geringere Permeabilität besitzen, ist der Stahl mit 33 Proz. *Ni* sehr weich (27). Daß die Magnetisierbarkeit hier durch unverbundenes und gelöstes Eisen verursacht wird, ist demnach in Hinblick auf die Eigenschaften der anderen Legierungen nicht wahrscheinlich. Unverbundenes Nickel kommt ebenfalls nicht in Frage, so daß das Auftreten einer Verbindung wahrscheinlich ist. Es ist bemerkenswert, daß die Resultate der thermischen Analyse und der Metallographie nicht die geringste Andeutung davon gaben.

Eisen-Kobalt. Das Schmelzdiagramm (28) zeigt hier ebenfalls eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen. Die magnetischen Eigenschaften der Reihe wurden im Laboratorium der Züricher Hochschule von Preuß (29) untersucht. Bestimmt wurden die Sättigungsintensitäten von ganz tiefen Temperaturen bis zu den Curieschen Punkten und oberhalb derselben die Curieschen Konstanten. In gleicher Weise wie bei den Eisen-Nickellegierungen konnte auch hier eine Verbindung der Zusammensetzung Fe_2Co nachgewiesen werden. Von fundamentaler Wichtigkeit aber ist die Eigenschaft derselben, daß ihre maximale Magnetisierungsintensität bei Zimmertemperatur um 10 Proz. höher ist als die des Eisens. Es ist dies der erste bisher beobachtete Fall. Die Legierungen Eisen-Kobalt bestehen demnach aus zwei Mischkristallreihen zwischen *Fe* und Fe_2Co, bzw. Fe_2Co und *Co*. Einige Schwierigkeiten, wie z. B. die Verminderung der Sättigung des Eisens durch wenig Kobalt, das Auftreten zweier Curiescher Konstanten (dem β- und γ-Eisen entsprechend) bei fast allen Legierungen lassen sich nach Weiß (30) erklären unter den Gesichtspunkten der Magnetonentheorie und der Annahme, daß das Molekül des β-Eisens aus drei, das des γ-Eisens aus zwei Atomen besteht.

Kobalt und Nickel bilden ebenfalls nach dem Schmelzdiagramm (31) eine ununterbrochene Mischungsreihe. Hier ergaben auch die magnetischen Eigenschaften, die im Züricher Laboratorium von Bloch (32) bestimmt wurden, ein einfaches Bild. Sättigungswerte und Curiesche Konstanten der Legierungen lassen sich aus denen der Komponenten nach der Mischungsregel berechnen. Demnach tritt hier keine Verbindung auf.

Eisen-Mangan (Wolfram, Chrom, Molybdän). Die Legierungen von Eisen und Mangan bestehen ebenfalls aus einer Mischkristallreihe (33), deren magnetische Eigenschaften bisher jedoch wenig untersucht worden sind. Schon bei einem Gehalt von 7 Proz. Mangan können die Legierungen nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur unmagnetisch bleiben. Bei einem Gehalt von 11 Proz. Mangan lassen sie sich zwar durch Abkühlung mit flüssiger Luft in einen ferro-

magnetischen Zustand bringen, wenn auch die Magnetisierbarkeit keineswegs dem Gehalt an Eisen entspricht. In Legierungen mit über 20 Proz. *Mn* (34) sind ferromagnetische Eigenschaften auch bei tiefen Temperaturen nur in geringem Maß vorhanden. Eine Erniedrigung der Curieschen Punkte kann demnach als Ursache allein nicht in Frage kommen. Andererseits ist es auch wenig wahrscheinlich, daß lediglich die Unterteilung durch paramagnetisches Material in verhältnismäßig geringer Menge so stark entmagnetisierend wirkt. Es liegen Beispiele anderer Legierungen vor, die noch bei weit höheren Konzentrationen des unmagnetischen Zusatzes auch bei der Bildung fester Lösungen noch ferromagnetisch sind so z. B. bei Nickel-Kupfer. Daher ist es wohl möglich, daß auch das Mangan mit Eisen eine nicht ferromagnetische Verbindung bildet, die natürlich stärker unterteilend wirkt, als das reine Metall. Experimentelle Untersuchungen liegen hierüber noch nicht vor.

Analog ist die Wirkung von Chrom, Molybdän und Wolfram auf die magnetischen Eigenschaften des Eisens. Neben einer Verringerung der Magnetisierbarkeit tritt vor allem eine Steigerung der Koerzitivkraft ein, so daß sie (speziell die Wolframstahle) als Material für Magnete benutzt werden. Die vorliegenden Untersuchungen besitzen lediglich technischen Charakter, so daß sie zur Aufklärung der Legierungsreihen wenig beitragen. Den eben besprochenen Legierungen schließt sich noch das System Eisen-Vanadin an, das ebenfalls eine vollständige Mischkristallreihe bildet. Die Magnetisierbarkeit der Legierungen (Honda (35)) sinkt bis zu einem Gehalt von 30 Proz. Vanadin nur langsam, zwischen 30 und 40 Proz. dagegen sehr schnell. Leider ist hier die für den Vergleich verwandte Feldstärke ($H = 9{,}9$) zu niedrig gewählt, um ein Urteil zu ermöglichen.

Kobalt und Nickel mit anderen Metallen. Chrom bildet mit Kobalt und Nickel ebenfalls Mischkristalle. Seine Anwesenheit setzt die Magnetisierbarkeit stark herab, nach den Messungen von Honda (36) verschwindet die des Nickels bei Zusatz von 10 Proz. Chrom, die des Kobalts bei Zusatz von 25 Proz. Chrom. Die beobachtete ganz erhebliche Verstärkung der Magnetisierbarkeit des Kobalts durch einen Gehalt von 15 Proz. Chrom läßt wegen der niedrigen Feldstärke ($H = 9{,}9$) keinerlei Schlüsse auf den wirklichen Verlauf zu. Höchstens kann man daraus entnehmen, daß das Material zunächst magnetisch weicher wird.

Von Honda wurden ferner untersucht die Legierungen des Nickels mit Zinn und Aluminium. Nach dem Schmelzdiagramm (37) löst das

Nickel in festem Zustande bis 15 Proz. Zinn und vermag mit ihm drei Verbindungen, Ni_4Sn, Ni_3Sn und Ni_3Sn_2, zu bilden. Die Untersuchung der ferromagnetischen Eigenschaften ergab ein Verschwinden derselben bei etwa 40 Proz. *Sn*, ungefähr der Verbindung Ni_4Sn entsprechend. Wichtiger ist die Bestimmung der Suszeptibilitäten, die bei den paramagnetischen Legierungen bei 25°, bei den ferromagnetischen bei 550° durchgeführt wurde. Nach Honda soll sich die Suszeptibilität einer aus zwei Kristallarten bestehenden Legierung linear mit der Konzentration ändern. Beim Verschwinden der einen Kristallart und Ersatz durch eine neue müßte demnach ein Knickpunkt auftreten. Da aber der experimentelle Befund bei der Verbindung Ni_4Sn keinen Knick zeigt, so nimmt Honda an, daß die Suszeptibilität einer Verbindung sich eventuell auch additiv aus der der Komponenten zusammensetzen könne. Es ist also kaum möglich, hier bestimmte Schlüsse zu ziehen. In noch höherem Grade gilt dies für den Gang der Suszeptibilität bei den Eisen-Aluminiumlegierungen. Hier kommt, worauf Honda allerdings nicht hinweist, noch die präparative Schwierigkeit hinzu, das Aluminium mit hochschmelzenden Metallen so gleichmäßig zu legieren, daß das Untersuchungsmaterial auch wirklich homogen wird. Unzweifelhaft besitzen die von Honda über den Gang der Suszeptibilität geäußerten Ansichten große Wahrscheinlichkeit. Aber der definitive Beweis liegt in seinen Beobachtungen nicht.

Eisen-Kohlenstoff. Die technisch ungemein wichtigen Beziehungen zwischen Eisen und Kohlenstoff sind naturgemäß sehr oft untersucht worden. In Stahlen ist bisher nur eine Verbindung, nämlich das Karbid Fe_3C, nachgewiesen. Häufig findet man dafür die Bezeichnung Zementit. Sie ist insofern nicht ganz zutreffend, als man eigentlich unter Zementit nur die metallographisch bestimmbare, balkenförmige Ausscheidung des Karbids versteht, und diese Bezeichnung auch auf Doppelkarbide unbestimmter Zusammensetzung anwendet. Das reine Eisenkarbid ist stark ferromagnetisch; doch konnten direkte Messungen nicht stattfinden, da es bisher noch nicht gelungen ist, massive Stücke des Materials herzustellen.

Die magnetischen Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens sind bedingt durch die Form, in der das Karbid vorhanden ist. Wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt, vermag γ-Eisen Kohlenstoff als Karbid in fester Lösung aufzunehmen, und zwar beträgt die Grenze der Löslichkeit 1,9 Proz. *C* (Grenze zwischen Stahl und Gußeisen). Der Kohlenstoffgehalt des Eutektikums liegt für nicht manganhaltige Stahle bei 0,9 Proz. *C*. Durch rasche Abkühlung kann

die feste Lösung eingefroren werden, und man erhält den gehärteten Stahl. Über die ferromagnetischen Eigenschaften der gehärteten und langsam gekühlten Stahle existiert eine große Anzahl von Arbeiten, von denen hier die Untersuchungen von Benedicks (38) angeführt werden sollen. Über die kürzlich erfolgten Mitteilungen von Gumlich (39) soll kurz berichtet werden. Die Messungen wurden an einer Reihe technischer Stahle mit bis 1,8 Proz. steigendem Kohlenstoffgehalt durchgeführt. Darnach vermindert der in fester Lösung befindliche Kohlenstoff die Magnetisierbarkeit sehr stark und dem Gehalt proportional. Die Verminderung der Sättigung beträgt für 1 Proz. C $4\pi J = 3000$.

Die Koerzitivkraft steigt ebenfalls proportional dem Kohlenstoffgehalt um ungefähr 64 Gauß für 1 Proz. C (für Abschrecktemperaturen bis 900^0). Das gelöste Karbid hat also ähnliche Wirkungen wie die Schwermetalle. Das ausgeschiedene Karbid verhält sich dagegen analog einer mechanischen Unterteilung. Die Sättigungswerte werden weniger herabgedrückt, und die Koerzitivkräfte werden nicht wesentlich erhöht.

Eisen-Silizium. Diese Legierungen haben teilweise großes technisches Interesse, da sie hohe Permeabilität mit geringem Leitvermögen verbinden. Das Schmelzdiagramm der Reihe wurde von Guertler und Tammann (40) aufgestellt. Danach bildet Eisen mit Silizium zunächst Mischkristalle, deren Sättigung bei der Zusammensetzung Fe_2Si eintritt. Wahrscheinlich liegt hier jedoch eine chemische Verbindung vor (vergl. weiter unten). Außerdem existieren die Verbindungen Fe_2Si und $FeSi_2$.

Die magnetischen Eigenschaften der Legierungen wurden u. a. von Jouve (41) gemessen, nach dessen Ergebnissen die Magnetisierbarkeit vom Eisen bis zum Silizium sinkt und hierbei Diskontinuitäten aufweist bei Zusammensetzungen, die denen der obengenannten Verbindungen entsprechen (einschließlich des „gesättigten Mischkristalls" Fe_2Si).

Die technisch wichtigen Legierungen (bis 8 Proz. Si) wurden neuerdings von Gumlich (42) eingehend untersucht. Innerhalb dieses Bereichs wird der Sättigungswert des Eisens fast proportional seinem Siliziumgehalt herabgedrückt. Das eigentümliche Verhalten von Permeabilität und Koerzitivkraft wird verständlich, wenn man die chemische Wirkung des Siliziums betrachtet. Es zersetzt nämlich in der Hitze zunächst die feste Lösung des Karbids in Eisen und bei längerer Wirkung auch das Karbid selbst. So ergeben sich z. B. für einen Stahl mit 0,29 Proz. C und 4,5 Proz. Si folgende

Koerzitivkräfte: bei gelöstem Karbid 18, bei freiem als Zementit vorhandenen Karbid 2,9, und nach längerem Ausglühen bei 700° 0,65 (partielle Zersetzung des Karbids). Umgekehrt steigt in der gleichen Reihe die Permeabilität.

Die Wirkung des Siliziums ist also indirekt, indem der schädliche Einfluß des Kohlenstoffs ausgeschaltet wird. Immerhin wird auf diesem Wege nicht ganz die hohe Permeabilität des Elektrolyteisens erreicht, so daß auch auf diese Größe das Silizium als Fremdkörper schädigend wirkt. Das Eisensilizid weicht in seinem Verhalten von den anderen Zusätzen insofern ab, als es trotz der Mischkristallbildung die Koerzitivkraft nicht erhöht.

Zusammenfassung [1]).

1. Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften hat in mehreren Fällen wichtige Aufklärungen über den Aufbau von Legierungen geliefert. Ein solches Hilfsmittel ist notwendig bei Mischkristallreihen. Trägt man die Sättigungsintensitäten oder Curieschen Konstanten als Funktionen der Zusammensetzung der Legierungen auf, so lassen sich die Verbindungen an den Knickpunkten erkennen. Für die Suszeptibilitäten im paramagnetischen Gebiet ist dies ebenfalls wahrscheinlich, aber noch nicht einwandfrei nachgewiesen.

2. Eisen bildet mit Kobalt und Nickel zwei ferromagnetische Verbindungen Fe_2Co und Fe_2Ni. Die Verbindungen dieser drei Metalle mit nicht ferromagnetischen Elementen sind im allgemeinen nicht ferromagnetisch (vgl. die Zusammenstellung von Tammann, Zeitschr. f. physikalische Chemie **65**, 74, 1909). Wichtige Ausnahmen sind Karbid (Fe_3C) und Silizid (Fe_2Si).

3. In einer Reihe von Mischkristallen wird durch Vermehrung der nicht (oder schwächer) magnetischen Komponente die Magnetisierbarkeit stets vermindert. Jedenfalls ist in keinem Falle das Gegenteil einwandfrei nachgewiesen worden.

Für die Herabsetzung der Magnetisierbarkeit (bei gew. Temperatur) kommen die folgenden Faktoren in Betracht: 1. Die Unterteilung durch

---

1) Diese Zusammenfassung unterscheidet sich in wesentlichen Punkten von den Ansichten, die Tammann in seiner zusammenfassenden Übersicht, Zeitschr. f. physikalische Chemie **65**, 73ff., 1909 äußert. Die Änderungen sind besonders durch die seitdem ausgeführten Arbeiten bedingt, in denen die magnetischen Messungen eine stärkere Berücksichtigung gefunden haben.

das zugesetzte nicht ferromagnetische Material. 2. Die Unterteilung durch eine mit dem Zusatzmaterial gebildete, nicht ferromagnetische Verbindung, die naturgemäß stärker beeinflußt. 3. Die Erniedrigung der Curieschen Punkte, die schließlich unter Zimmertemperatur sinken können. Bei den meisten der bisher untersuchten Legierungen ist der Einfluß dieser einzelnen Faktoren noch nicht festgestellt.

4. Die Veränderung der Sättigungswerte in Reihen mit zwei Kristallarten unterscheidet sich von den Mischkristallreihen lediglich dadurch, daß hier die Werte weniger rasch herabgedrückt werden. Sie variieren jedoch in beiden Fällen fast linear mit der Konzentration der Komponenten. Bei Vorhandensein zweier nicht mischbarer ferromagnetischer Komponenten wird die Lage der Curieschen Punkte durch das Mengenverhältnis nicht berührt. Dasselbe gilt natürlich für Legierungen aus einer ferromagnetischen und einer nichtferromagnetischen Kristallart.

Ferromagnetische Eigenschaften des Mangans und seiner Verbindungen.

Die magnetischen Eigenschaften des reinen Mangans besitzen größeres Interesse, da dieses Element bekanntlich in seinen Legierungen bzw. Verbindungen stark ferromagnetisch auftreten kann. Die Angaben der Literatur differieren hier jedoch in weiten Grenzen. Der Grund dafür liegt in der Schwierigkeit, das Metall in reinem Zustand herzustellen; denn schon geringe Beimengungen vermögen es ferromagnetisch zu machen. Von den von chemischer Seite ausgeführten Arbeiten ist wohl die Untersuchung von Prelinger (43) am zuverlässigsten, nach dessen Angaben das pulverförmige Metall (dargestellt aus dem elektrolytisch hergestellten Amalgam durch Abdestillieren des Quecksilbers) unmagnetisch ist. Hierbei kann natürlich nicht ohne eingehende Messung entschieden werden, ob es sich um Paramagnetismus oder einen geringen Grad von Ferromagnetismus handelt. Während also in diesem Falle die magnetische Prüfung nicht vollkommen ausreicht, kann bei einer Reihe neuerer Arbeiten, die von physikalischer Seite ausgeführt worden sind, die Materialfrage als noch nicht ganz geklärt gelten. Bezeichnungen, wie „chemisch reines Mangan" verbürgen bei käuflichen Produkten in keiner Weise die Qualität des Materials. Mehrfach ist auch einfach vom Mangan ohne nähere Charakterisierung die Rede. Es ist demnach leicht verständlich, daß die Messungsresultate weit auseinandergehen, und daß das Mangan teils als ferromagnetisch, teils als paramagnetisch angesprochen wird. Aus-

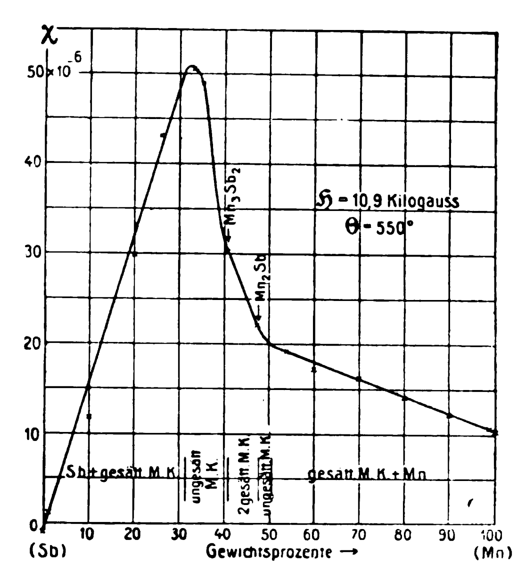
zunehmen sind hier die Untersuchungen von Weiß und Kamerlingh Onnes (44), nach denen das Mangan in zwei Modifikationen auftreten kann. Das pulverförmige, durch Abdestillieren von Quecksilber aus dem Amalgam dargestellte Metall war paramagnetisch. Es ging aber durch Schmelzen (im Magnesiaschiffchen und Wasserstoffatmosphäre) in eine ferromagnetische Modifikation über. Leider fehlen jedoch auch bei dieser Arbeit nähere Angaben über die Ergebnisse einer analytischen Untersuchung. Besonders gefährlich ist stets die Wechselwirkung des geschmolzenen Mangans mit dem Tiegelmaterial, und zweifellos liegt die ganze Schwierigkeit der Aufgabe auf ihrer chemisch präparativen Seite.

Die ersten Hinweise auf die Existenz ferromagnetischer Manganverbindungen finden sich in einer Mitteilung von Heusler (45), nach der die Legierungen mit Zinn, Aluminium, Bor, Arsen, Antimon und Wismut ferromagnetisch sind. Dagegen fehlen hier die Angaben über die quantitative Zusammensetzung der Materialien. Seit dieser Zeit sind im Einverständnis mit Heusler im Marburger Institut umfangreiche und sorgfältige Untersuchungen ausgeführt worden, in denen besonders die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der thermischen Vorbehandlung studiert worden ist. Als Material dienten vor allem die komplizierter zusammengesetzten Manganbronzen. Dagegen ist die Zahl der Arbeiten weit geringer, welche die einfachen Kombinationen des Mangans mit einer Komponente zum Gegenstand haben. Die wichtigste zu beantwortende Frage ist auch hier wiederum die, ob die ferromagnetischen Eigenschaften an bestimmte Verbindungen oder eventuell auch an Mischkristalle gebunden sind [1]).

Verbindungen des Mangans mit den Elementen der Stickstoffgruppe. Eine Reihe von Beobachtungen liegt über das System Mangan-Antimon vor. Fig. 8 gibt nach Honda (46) die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Zusammensetzung

1) Heusler hat an die Existenz der von ihm entdeckten ferromagnetischen Kombinationen den Satz geknüpft, daß der Ferromagnetismus eine molekulare Eigenschaft sei. Die gleiche Folgerung zog später Wedekind im Anschluß an quantitative Messungen. Die Priorität in dieser Frage bildet den Gegenstand einer Polemik zwischen den beiden Autoren: vgl. Transactons of the Faraday Soc. 8, 88u. 123. Physik. Zeitschr. **13**, 905, 1912. Wie aus der Einleitung hervorgeht, folgt schon aus dem Verhalten des Eisens ohne weiteres, daß die ferromagnetischen Eigenschaften nicht direkt an das Atom geknüpft sind. Die Frage aber, ob die chemische Verbindung als Träger derselben auftritt, kann zunächst noch nicht als gelöst angesehen werden.

der Legierungen wieder, wobei auf der Abszisse die Gehalte an Mangan in Prozenten, auf der Ordinate im unteren Diagramm die Magnetisierungsintensität bei Zimmertemperatur für die Feldstärke von 4,3 cgs, in der oberen Zeichnung die Suszeptibilitäten für eine



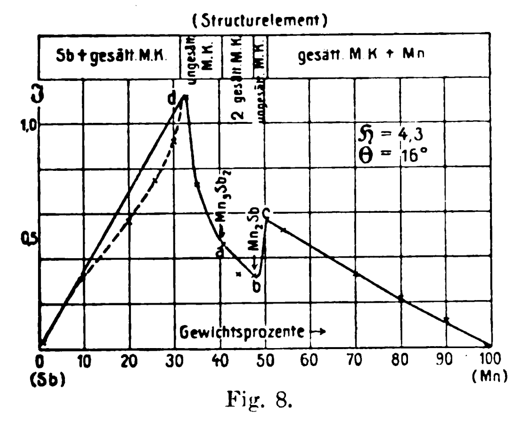


Fig. 8.

Feldstärke von $H = 10{,}9 \times 10^3$ aufgetragen sind. Unzweifelhaft treten also bei einem Gehalt von 31,2 Proz. Antimon, entsprechend der Formel *MnSb*, Diskontinuitäten auf, wie sie nur bei chemischen Verbindungen zu erwarten sind. Da ist es nun überraschend, daß das von Williams (47)

festgestellte Schmelzdiagramm an dieser Stelle keine Verbindung andeutet, sondern vielmehr einen gesättigten Mischkristall. Williams und auch Honda nehmen deshalb hier keine chemische Verbindung an. Die Frage, welcher Art die hier vorliegende Kombination ist, besitzt natürlich für den Zusammenhang zwischen chemischem Aufbau und ferromagnetischen Eigenschaften die allergrößte Bedeutung; sie ist aber ohne weiteres gar nicht zu entscheiden. Jedenfalls besitzt die Tatsache, die Wedekind (48) für das Bestehen einer Verbindung anführt, daß nämlich bei dem Behandeln einer aluminothermisch erhaltenen Legierung mit chemischen Agentien ein der Formel *MnSb* entsprechendes Produkt zurückblieb, keine Beweiskraft. Ein gesättigter Mischkristall besitzt Eigenschaften, welche denen einer Verbindung fast gleich sind. Da durch Zusatz der einen Komponente ein heterogenes System, der anderen aber ein homogenes System entsteht, so treten an der Grenze notwendig Diskontinuitäten auf, und in einem solchen Fall fehlen im allgemeinen die Mittel zu einer klaren Definition. Ein Kriterium für das Vorhandensein eines Mischkristalls besteht darin, daß die Löslichkeitsgrenze sich mit der Temperatur verschiebt, während die Zusammensetzung einer Verbindung von der Temperatur unabhängig ist. Da nun die von Honda beobachteten Diskontinuitäten sowohl bei 550^0 wie auch bei 15^0 bei der gleichen Zusammensetzung auftreten, so scheint dies für eine Verbindung zu sprechen. Ein definitiver Beweis liegt aber auch hierin nicht, da die Löslichkeitsverschiebung mit der Temperatur sehr klein sein kann, so daß die Zahl der festgestellten Punkte nicht ausreicht. Eine Entscheidung ist also bei Betrachtung dieses Falls allein nicht möglich.

Nun haben Hilpert und Dieckmann (49) bei den Arseniden des Mangans ähnliche Beobachtungen gemacht. Bei der Einwirkung von Arsendampf auf das pulvrige Mangan wurde auch bei großem Überschuß von Arsen nur so viel davon aufgenommen, daß die Zusammensetzung *MnAs* resultierte. Dieses Arsenid besaß zugleich die höchste Magnetisierbarkeit der Reihe (vgl. das Diagramm der Fig. 9, in dem auf der Abszisse der Arsengehalt in Atomprozenten, auf der Ordinate die der Magnetisierungsintensität proportionalen Galvanometerausschläge bei der ballistischen Messung aufgetragen sind). Darnach liegt hier ein ganz analoger Fall vor wie bei den Legierungen mit Antimon. Die Verfasser schlossen vor allem aus dem Verhalten bei der Arsenaufnahme, daß bei der Zusammensetzung *MnAs* eine Verbindung läge. Aber dieser Schluß war jedenfalls auch nicht berechtigt; denn eine

Löslichkeitsgrenze an derselben Stelle mußte den gleichen Tensionssprung verursachen.

Doch kann man hier durch andere Betrachtungen einer Entscheidung näher kommen. Die Löslichkeit zweier Kristallreihen ineinander und die Sättigungskonzentrationen sind Erscheinungen, die an keine bestimmten, einfachen, stöchiometrischen Verhältnisse gebunden sind. Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten der Sättigung ist für eine große Zahl von Zusammensetzungen gleich groß. Es kann daher Zufall sein, wenn sie in einer Reihe gerade mit einem einfachen Atom-

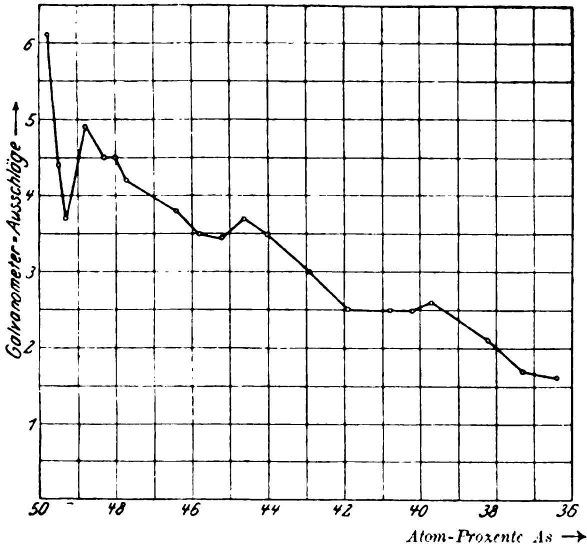


Fig. 9.

verhältnis zusammentrifft. Wenn das gleiche aber in einer zweiten analogen Reihe wiederum der Fall ist, so wird man hierin mehr als einen Zufall betrachten müssen, und man kann mit einem hohen Grade der Wahrscheinlichkeit als Ursache für die Diskontinuitäten das Auftreten einer chemischen Verbindung annehmen. Man muß hierbei berücksichtigen, daß in sehr vielen anderen Fällen der Nachweis chemischer Verbindungen ebenfalls keine festere Grundlage besitzt, als es z. B. beim Manganarsenid der Fall ist. Man nimmt in solchen Fällen oft mehr gefühlsmäßig die chemische Verbindung an, während tatsächlich nur eine, wenn auch große, Wahrscheinlichkeit vorliegt. Das Gleiche gilt

für das Silizid Fe_2Si, das auch als gesättigter Mischkristall aufgefaßt werden kann.

Die ferromagnetischen Eigenschaften treten in den Legierungen des Mangans mit Antimon und Arsen nicht nur beim Atomverhältnis 1 : 1, sondern, wenn auch in geringerem Grade, noch bei anderen Zusammensetzungen auf. Nach dem Ergebnis der thermischen Analyse liegen noch die Verbindungen Mn_3Sb_2, Mn_2Sb und Mn_2As vor. Die Lage der Curieschen Punkte ist in beiden Reihen ziemlich unabhängig von der Zusammensetzung, für die Antimonide von 10—40 % *Mn*, bei höheren Mangangehalten bei 270° (Williams, Faßbender (61), bei ca. 320° (Honda), für die Arsenide 45° (Hilpert und Dieckmann). Von Wedekind (50) wurde an der Verbindung *MnSb* die Magnetisierungsintensität für Felder bis $H = 800^0$ gemessen. Sie entspricht danach etwa der Größenordnung des Nickels.

Weniger eingehend untersucht sind die Kombinationen des Mangans mit Phosphor und Wismut. Die Phosphide Mn_5P_2 und Mn_3P_2 wurden von Wedekind und Veit (51) als schwach ferromagnetische Produkte erhalten, die nach dem Schmelzdiagramm (52) Verbindungen sind. Das Phosphid *MnP* wurde von Hilpert und Dieckmann (53) dargestellt. Es ist besonders dadurch charakterisiert, daß die magnetische Umwandlungstemperatur sehr niedrig (18—26°) liegt. Das Material eignet sich daher zu einem Vorlesungsversuch, um diese Erscheinung zu demonstrieren. Nach dem Anwärmen mit der Hand kann das pulverförmige, in einem Reagenzrohre befindliche Material mit einem Hufeisenmagneten nicht mehr an der Wandung hochgezogen werden, was sofort eintritt, wenn das Rohr in kaltes Wasser getaucht wird.

Stellt man die Curieschen Punkte für Phosphid, Arsenid, Animonid und Bismutid zusammen, so ergibt sich, daß die Reihe die gleiche ist wie die Atomgewichte der mit dem Mangan verbundenen Elemente (53):

MnP 26°,
MnAs 45°,
MnSb 320°,
MnBi 380°.[1])

Die Nitride des Mangans ordnen sich in diese Reihe nicht ein. Es ist bisher noch nicht gelungen, den Stickstoffgehalt über den der

1) Auf absolute Genauigkeit können diese Zahlen keinen Anspruch machen. Die Abweichungen sind bei Phosphid und Arsenid um ca. 2°, bei den anderen Verbindungen um 10° möglich.

Verbindung Mn_3N_2 entsprechenden zu steigern. Diese selbst ist nicht ferromagnetisch, wohl aber die manganreicheren Kombinationen, unter denen Wedekind und Veit[1]) (54) die Verbindungen Mn_5N_2 und Mn_7N_2 annehmen. Die Existenz derselben wird jedoch von Groh (55) abgestritten, da er bei der Untersuchung einer ganzen Reihe von Manganstickstoffkombinationen ein ausgesprochenes Maximum der Magnetisierbarkeit bei einem Gehalt von 5,5 Proz. N findet, der keiner einfachen stöchiometrischen Zusammensetzung entspricht. Das Verhalten der Mangannitride kann also noch nicht als geklärt gelten.

Legierungen mit Bor und Zinn. Fast gleichzeitig wurden von Binet de Jassoneix (56) und E. Wedekind (57) zwei Boride der Zusammensetzung MnB und MnB_2 dargestellt. Ein endgültiger Nachweis, daß es sich um einheitliche chemische Verbindungen handelt, ist hier kaum zu erbringen, wenn dies auch zumal bei dem Borid MnB_2 sehr wahrscheinlich ist. Letzteres ist nach Wedekind nicht ferromagnetisch, wohl aber das Borid MnB, das jedoch in reinem Zustande nicht dargestellt werden konnte. An einem Stab dieses (nicht homogenen) Materials wurde von Wedekind (58) die Magnetisierungsintensität (bis $H = 800$) bestimmt. Die Koerzitivkraft betrug 33,4; sie war also ziemlich hoch, aber immerhin noch beträchtlich kleiner, als die mancher gehärteter Kohlenstoffstahle.

Die Legierungen des Mangans mit Zinn besitzen ein größeres Interesse, da an ihnen von Heusler die ferromagnetischen Eigenschaften zum ersten Male festgestellt worden sind. Nach dem Schmelzdiagramm (59) sollen zwischen beiden Elementen die Verbindungen $MnSn$, Mn_2Sn und Mn_4Sn auftreten. Die Untersuchung der ferromagnetischen Eigenschaften durch Honda (60) ergab ein sehr schwaches Maximum der Magnetisierbarkeit bei der Zusammensetzung Mn_4Sn. Leider ist auch hier die für den Vergleich gewählte Feldstärke ($H = 48{,}9$) zu niedrig. Honda untersuchte ferner die Remanenz der einzelnen Legierungen und fand hierbei ein ausgeprägtes Maximum bei Mn_4Sn. Nach beiden Seiten fiel die Remanenz steil ab und erreichte den Wert 0 bei Legierungen, die nach seinen Messungen kaum weniger ferromagnetisch waren als die vermutete Verbindung Mn_4Sn. Augenscheinlich sind die Resultate so zu interpretieren, daß der Legierung Mn_4Sn ein Maximum der Koerzitivkraft zukommt und

---

1) Diese Autoren haben auch die ferromagnetischen Eigenschaften dieser Gruppe zuerst festgestellt.

daß die anderen Legierungen, die keine Remanenz[1]) besitzen sollen, sehr weich sind, so daß ohne Jochmethode die Remanenz nicht bestimmbar ist. In der zahlenmäßigen Berechnung Hondas muß hier übrigens ein Irrtum vorhanden sein. Die von ihm beobachtete Remanenz (in J angegeben) ist nämlich fast viermal größer als die gemessene induzierte Magnetisierung, ein offenbar unmögliches Resultat, daß auch nicht plausibler wird durch die Erklärung des Verfassers, daß diese Remanenz durch die Wirkung des Erdfeldes bei der Abkühlung hervorgerufen sei. Dié Untersuchung einiger Manganzinnlegierungen von Faßbender (61) lassen ebenfalls ein Maximum der Magnetisierbarkeit bei der Zusammensetzung $Mn_4 Sn$ als möglich erscheinen.

Aus dem Vorstehenden kann man also entnehmen, daß wenigstens in den bisher untersuchten Fällen bei den binären Manganlegierungen die ferromagnetischen Eigenschaften an das Vorhandensein chemischer Verbindungen geknüpft sind. Die Frage, ob nicht auch lediglich die Bildung von Mischkristallen ferromagnetische Eigenschaften hervorruft, kann mit großer Wahrscheinlichkeit verneint werden. Es ist bemerkenswert, daß bei den binären Systemen die großen Schwierigkeiten nicht beobachtet worden sind, die sich der Untersuchung der komplizierteren Manganbronzen entgegengestellt haben.

Charlottenburg, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 23. Oktober 1912.)

Besprechungen.

O. D. Chwolson, Traité de physique, ouvrage traduit sur les éditions russe et allemande par E. Davaux, ingénieur de la marine. Deuxième édition entièrement refondue et considérablement augmentée par l'auteur. Avec des additions et des notes par E. Cosserat, Directeur de l'Observatoire de Toulouse, et F. Cosserat, Ingénieur en Chef des Ponts et

1) Selbstverständlich besitzt jeder (kristallisierte) ferromagnetische Körper auch Remanenz, und zwar pflegt diese um so größer zu sein, je magnetisch weicher das Material ist. Bei kleiner Koerzitivkraft ist die an sich hohe Remanenz natürlich sehr leicht zu vernichten, im Gegensatz zu der nach der Magnetisierung zunächst geringeren Remanenz harter Proben. Speziell in der chemischen Literatur finden sich in dieser Richtung Fehler, die leicht zu Mißverständnissen führen können.

Chaussées. Tome premier, premier volume. Prix 17 fr. A. Hermann et Fils, Paris 1912.

Das Lehrbuch der Physik von Chwolson bedarf keiner Empfehlung mehr; es existiert in seiner Größe kein zweites physikalisches Lehrbuch von gleicher Ausführlichkeit und gleicher Vollendung, sowohl was wissenschaftliche Vertiefung wie Berücksichtigung der neuesten Forschungen betrifft; speziell der hier vorliegende Band (Einleitung, Mechanik, Instrumente und Meßmethoden) ist nach Anlage und Durchführung klassisch. Nachdem das Lehrbuch Chwolsons ins Deutsche übertragen worden ist, hat es nun auch eine Übersetzung ins Französische erfahren. Hierbei ist es mit wertvollen Erweiterungen von E. und F. Cosserat und E. Davaux ausgestattet worden und zwar hauptsächlich nach der theoretischen Seite. So wurden die Lagrangeschen und Hamiltonschen Gleichungen aufgenommen; die Theorie des Newtonschen Potentials wurde weiter geführt und ein ganzes theoretisches Kapitel über die Dynamik des Punktes und des starren Körpers von den beiden Cosserat und ein Abschnitt über die Theorie der Integratoren von Davaux eingefügt.

Mme P. Curie, Die Entdeckung des Radiums. Rede, gehalten am 11. Dez. 1911 in Stockholm bei Empfang des Nobelpreises für Chemie. 28 S., 5 Abbild. Preis M. 1,50. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1912.

Die Verfasserin stellt ihren und ihres verstorbenen Mannes Anteil an der Entwicklung der Forschung über Radioaktivität dar, sie hebt insbesondere die Bedeutung des Radiums für die experimentelle Begründung von Rutherfords Hypothese über die Umwandlung radioaktiver Elemente hervor. Wenn freilich Rutherford zusammen mit Soddy diese Hypothese zuerst an Thor und Uran sowie deren ersten Abkömmlingen mit aller wünschenswerten Klarheit und Schärfe prüfte und bestätigte, so hat doch, wie die Verfasserin mit Recht darlegt, das Radium die stärksten Impulse gegeben und die meisten Dienste für die Erforschung der radioaktiven Erscheinungen geleistet. Die Rede läßt die Schwierigkeiten, welche die berühmte Frau bei ihren Arbeiten zu überwinden hatte, klar erkennen und gibt einen ausgezeichneten Überblick über die Chemie der Radioelemente.

M. Planck, Über neuere thermodynamische Theorien. Vortrag, gehalten am 16. Dez. 1911 in der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin. 34 S. Preis M. 1,60. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1912.

Unter obigem Titel behandelt M. Planck zunächst das Gesetz von der Erhaltung der Energie, dann den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie und im Anschluß hieran die Nernstschen Hypothesen, daß die Entropie eines kondensierten chemisch homogenen Stoffes beim Nullpunkt der absoluten Temperatur den Wert Null besitzt, daß die Konstante in der Entropieformel eines Gases einen bestimmten meßbaren Wert besitzt und die Entropie von Mischungen und Lösungen beim absoluten Nullpunkt einen von der Konzentration abhängigen Wert besitzt. Er beurteilt diese Hypothesen sehr optimistisch. Im zweiten kürzeren Teil seines Vortrages bespricht er ihren Zusammenhang mit dem Boltzmannschen Theorem,

daß die Entropie eines Systems in einem bestimmten Zustand bis auf eine additive Konstante gleich dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit des Zustandes ist, ferner den Zusammenhang mit seiner eigenen Theorie der Wärmestrahlung. Er streift zum Schluß auch die Lichtquantenhypothese und ihre experimentellen Prüfungen. Interessant ist hierbei Plancks persönliche Stellungnahme zu den hier in Betracht kommenden Arbeiten. Der Vortrag verzichtet auf mathematische Hilfsmittel, er zeichnet sich durch Klarheit bei Kürze aus und stellt ein wertvolles Dokument in der Entwicklung physikalisch-chemischer Forschung dar.

Joh. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik. 371 S., 189 Figuren, 50 Tabellen u. 3 Tafeln. Preis M. 11,—. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1912.

Der schaffensfreudige Verfasser, dem wir bereits ein ausgezeichnetes Lehrbuch der Photochemie verdanken, hat eingehend alte und neue photochemische Methoden übersichtlich zusammengestellt und damit einer rascheren Entwicklung der Photochemie einen wichtigen Dienst geleistet. Er behandelt im ersten Teil seines neuen Buches Lichtquellen, im zweiten Lichtthermostate, im dritten optische Meßinstrumente, im vierten photochemische Vorlesungsversuche und stellt im fünften Teil eine Reihe photochemischer Tabellen zusammen. Das Buch trägt überall dem neuesten Stand der Forschung und Technik Rechnung, es ist vor allem auch dadurch wertvoll, daß der Verfasser einen großen Teil der beschriebenen Methoden aus eigenen experimentellen Untersuchungen kennt. Die Darstellung ist überall klar und übersichtlich.

Tables annuelles de constantes et données numériques de chimie, de physique et de technologie (Jahrestabellen chemischer, physikalischer und technologischer Konstanten und Zahlenwerte). Volume I, année 1910. 727 S. Preis M. 21,50. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1912.

Von dem vor einigen Jahren angekündigten internationalen jährlichen Tabellenwerk ist nunmehr der erste Band über die Veröffentlichungen im Jahre 1910 erschienen. Der Band ist erschreckend voluminös und gibt durch seinen Umfang eine Anschauung von der ins Unübersehbare angewachsenen Produktion und Fabrikation in der Physik, Chemie und auf verwandtem technologischem Gebiete. Das Inhaltsverzeichnis ist in Französisch, Deutsch, Englisch und Italienisch gegeben, der Inhalt selbst nur in französischer Sprache. Diese kleine Konzession an die nichtfranzösischen Sprachen erscheint wenig konsequent; wer den Inhalt in Französisch lesen kann, kann dies auch beim Inhaltsverzeichnis. Die einseitige Bevorzugung der französischen Sprache wird nicht der Tatsache gerecht, daß heutzutage in der Physik und Chemie weit mehr Abhandlungen sowohl in deutscher wie in englischer als in französischer Sprache veröffentlicht werden. Dieser Tatsache hätte das internationale Herausgeber-Comité dadurch gerecht werden sollen, daß die Auszüge aus den einzelnen Originalabhandlungen in deren Sprache gegeben wurden, nicht zumeist in französischer Übersetzung.

Es muß unter diesen Umständen bezweifelt werden, ob dies französische Tabellenwerk in Deutschland, England, Amerika und Italien diejenige Verbreitung finden wird, welche es bei Berücksichtigung der vier genannten Sprachen nach dem Maß ihrer wissenschaftlichen Verwendung finden könnte. Und es ist zu wünschen, daß die deutschen, englischen, amerikanischen und italienischen Förderer und Mitarbeiter des international gedachten Werkes die angemessene Berücksichtigung ihrer Sprachen verlangen.

Was die Anordnung des Stoffes betrifft, so erscheint es fraglich, ob die Durcheinandermischung physikalischer und chemischer Tabellen praktisch ist, ob nicht eine Trennung des Stoffes in einen physikalischen und einen chemischen Teil vorzuziehen ist. Was die Anlage der Tabellen selbst angeht, so gebührt den Mitarbeitern an dem Werke für die aufgewandte Sorgfalt alle Anerkennung, sie haben zumeist mit großem Geschick sich der Aufgabe entledigt, zwischen unverständlicher Kürze und übertriebener Ausführlichkeit die Mitte zu halten.

E. Take, Alterungs- und Umwandlungsstudien an Heuslerschen ferromagnetisierbaren Aluminium-Manganbronzen, insbesondere an Schmiedeproben. 127 S., 16 Figuren. Preis M. 8,—. Weidmannsche Buchhandlung, Berlin 1911.

Die in dieser Schrift mitgeteilten neuen Untersuchungen des Verfassers stellen einen wertvollen Fortschritt in der Erforschung ferromagnetischer Legierungen aus unmagnetischen Teilmetallen dar. An sorgfältig ausgewählten und ihrer thermischen Vorgeschichte nach wohl definierten Aluminium-Manganbronzen werden systematische, eingehende Messungen über die Änderung der magnetischen Eigenschaften dieser Legierungen mit der Temperatur ausgeführt, auf Grund der Annahme zweier Strukturumlagerungen wird eine Deutung der beobachteten Erscheinungen versucht.

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

L. Amaduzzi e **M. Padoa,** Effetto Hallwachs e fototropia. Mem. di Bol. 8, 261—266, 1911.

L. Amaduzzi e **M. Padoa,** Conducibilità ed isteresi fotoelettrica di miscele isomorfe solfo-selenio e selenio-tellurio. Mem. di Bol. 8, 245—248, 1911.

A. Anderson and **H. N. Morrison,** On contact difference of potential and the action of ultraviolet light. Phil. Mag. **24,** 302—307, 1912.

E. N. da C. Andrade, Some experiments on the electrical behaviour of metallic vapours in flames. Phil. Mag. **24,** 15—36, 1912.

A. Becker, Über die lichtelektrische Ermüdung. Verh. d. D. Phys. Ges. **14,** 806—811, 1912.

H. J. van der Bijl, Das Verhalten ionisierter flüssiger Dielektrika beim Durchgang elektrischer Ströme. Ann. d. Phys. **39,** 170—212, 1912.

Ch. A. Butman, The photoelectric effect of phosphorescent material. Sill. Journ. **34,** 133—139, 1912.

P. H. Dike, Photoelectric potentials of thin cathode films. Phys. Rev. **34,** 459—470, 1912.

L. Dunoyer, Sur la conductibilité de la vapeur de sodium. C. R. **155,** 144—147, 1912.

G. Ebert, Über die positiven Träger einer mit Metallsalzen gefärbten Flamme. 50 S. Diss. Heidelberg 1911.

A. S. Eve, A comparison of the ionization within closed vessels due to Röntgen and gamma rays. Phil. Mag. **24,** 432—436, 1912.

E. W. B. Gill, Note on the ionization power of negative ions by collisions at high pressures. Phil. Mag. **24,** 293—296, 1912.

W. Hallwachs, Über die Lichtelektrizität. Verh. d. D. Phys. Ges. **14,** 634—646, 1912.

J. A. Harker and **G. W. C. Kaye,** Demonstration of the generation of electricity by carbon at high temperatures. Proc. Phys. Soc. London **24,** 215—216, 1912.

F. Hensel, Ionendiffusion in Röhren aus verschiedenem Material. Phys. Zeitschr. **13,** 666—672, 1912.

A. Ll. Hughes, On the emission velocities of photo-electrons. Phil. Trans. **212**, 205—226, 1912.

A. Ll. Hughes, The photoelectric effect of some compounds. Phil. Mag. **24**, 380—390, 1912.

R. D. Kleeman, On the ionization produced by the collision of positive ions in gaseous mixtures. Proc. Cambr. Soc. **16**, 621—630, 1912.

Th. Lyman, Die Ionisierung von Gasen durch Licht und das Funkenspektrum des Aluminiums im Gebiete der Schumannstrahlen. Phys. Zeitschr. **13**, 583—584, 1912.

R. A. Millikan, Über hohe Anfangsgeschwindigkeiten durch ultraviolettes Licht ausgelöster Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 712—726, 1912.

K. Przibram, Die Ionenbeweglichkeit in gesättigtem Wasserdampf. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 709—711, 1912.

S. Ratner, Sur les mobilités des atomes-ions radioactifs dans les gaz. C. R. **155**, 453—455, 1912.

O. W. Richardson, The laws of photoelectric action and the unitary theory of light (Lichtquantentheorie). Science **36**, 57—58, 1912.

G. Reboul, Der Hertz-Hallwachssche Effekt und die photochemischen Wirkungen. Le Rad. **9**, 155—160, 1912.

G. Reboul, Phénomènes photo-électriques et absorption de la lumière. C. R. **155**, 37—39, 1912.

Chr. Ries, Der Spannungseffekt, eine allgemeine Eigenschaft der lichtempfindlichen Körper. Ann. d. Phys. **38**, 721—730, 1912.

H. Seemann, Messung der Sättigungsstromkurve in Luft, die mit Röntgenstrahlen ionisiert ist. Ann. d. Phys. **38**, 781—829, 1912.

T. S. Taylor, A determination of the ionization curve for the alpha rays from polonium in mercury vapour. Phil. Mag **24**, 296—301, 1912.

J. S. Townsend, The diffusion and mobility of ions in a magnetic field. Proc. Roy. Soc. **86**, 571—577, 1912.

L. Wertenstein, Sur l'absorption des projections radioactives et sur l'ionisation qu'elles produisent. C. R. **155**, 450—453, 1912.

H. A. Wilson, The diffusion of alkali salt vapours in flames. Phil. Mag. **24**, 118—125, 1912.

H. A. Wilson, Note on the application of thermodynamics to the discharge of electricity by hot bodies. Phil. Mag. **24**, 196—197, 1912.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

L. Amaduzzi, Nuove osservazioni e ricerche su speciali scariche elettriche. Mem. di Bol. **8**, 233—244, 1911.

A. Anderson and **H. N. Morrison,** On electric currents in air at atmospheric pressure, with remarks on induced contact electromotive forces. Phil. Mag. **23**, 750—752, 1912; **24**, 208, 1912.

C. Barus, The interferometry of air carrying electrical current. Sill. Journ. **34**, 101—106, 1912.

L. Dunoyer, Sur la décharge disruptive à travers la vapeur de sodium pure. C. R. **155**, 270—273, 1912.

K. K. W. Goes, Elektrische und magnetische Auslösung und Hemmung Wehneltscher Kathodenstrahlen. 51 S. Diss. Marburg 1912.

Gouy, L'action intercathodique dans le champ magnétique. Journ. de phys. **2**, 427—441, 1912.

B. Hodgson, Absorption in Geißlerröhren und damit zusammenhängende Erscheinungen. Phys. Zeitschr. **13**, 595—609, 1912.

G. Millochau, Contribution à l'étude des décharges oscillantes. C. R. **155**, 147—149, 1912.

L. T. More and **E. G. Riemann,** On magnetic rays. Phil. Mag. **24**, 307 bis 316, 1912.

R. de Muynck, Contribution à l'étude du potentiel disruptif entre des électrodes à température élevée. Bull. de Belg. **1912**, 336—359.

A. Occhialini, Die Existenzbedingungen des Lichtbogens zwischen Kohlen. Phys. Zeitschr. **13**, 705—708, 1912.

A. Righi, Die Emission von Ionen und Elektronen seitens eines Funkens in verdünnter Luft und die ionomagnetischen Drehungen. Erster Teil: Weitere Beiträge zur Untersuchung der von den Funken ausgesandten Teilchen. Phys. Zeitschr. **13**, 755—767, 1912.

A. Righi, Sul trasporto di ioni positivi effettuato dai raggi magnetici. Lincei Rend. **21**, 121—124, 1912.

A. Righi, L'emissione di ioni ed elettroni da una scintilla nell' aria rarefatta e le rotazioni ionomagnetiche. Mem. di Bol. **9**, 125—164, 1912; Cim. **4**, 49—109, 1912.

R. Seeliger, Beitrag zur Theorie der selbständigen Entladung. Ann. d. Phys. **38**, 764—780, 1912.

A. M. Tyndall, On the spread of the discharge from an electrified point. Phil. Mag. **24**, 424—432, 1912.

R. W. Wood, Preliminary note on the electron atmospheres of metals. Phil. Mag. **24**, 316—322, 1912.

J. Würschmidt, Über Zweigströme in Entladungsröhren. Erlang. Ber. **43**, 1—67, 1911.

J. Würschmidt, Die Glimmentladung im Magnetfeld und die „magnetischen Strahlen". Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 534—559, 1912.

3. Elektrische Strahlen.

H. Baerwald, Über die Geschwindigkeit der von Kanalstrahlen ausgelösten Sekundärstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 675—680, 1912.

E. Everling, Geschwindigkeit von Elektronen, die durch weiche Röntgenstrahlen erzeugt werden. 25 S. Diss. Halle 1912.

L. Houllevigue, Emission cathodique à l'intérieur des lampes à incandescence. Journ. de phys. **2**, 523—534, 1912.

W. T. Kennedy, The number of δ-particles expelled concurrently with each α-particle emitted by polonium. Trans. Roy. Soc. Canada **5**, 29—35, 1911.

R. D. Kleeman, δ-rays. Phil. Mag. **24**, 198—201, 1912.
V. E. Pound, On the secondary rays excited by the α-rays of polonium. II. Phil. Mag. **24**, 401—414, 1912.
W. Ramsay, Experiments with cathode rays. Nat. **89**, 502, 1912.
C. Ramsauer, Über Analogien im Verhalten bewegter Elektronen und Atome gegenüber ruhenden Atomen. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 515 bis 533, 1912.
E. Rutherford, The origin of the β-rays from radioactive substances. Proc. Manch. Soc. **56**, XXIX—XXXI, 1912.
J. Stark u. **G. Wendt,** Über das Eindringen von Kanalstrahlen in feste Körper. Ann. d. Phys. **38**, 921—940, 1912.
J. Stark u. **G. Wendt,** Pflanzt sich der Stoß von Kanalstrahlen in einem festen Körper fort? Ann. d. Phys. **38**, 921—940, 1912.
T. S. Taylor, A determination of the ionization curve for the alpha rays from polonium in mercury vapour. Phil. Mag. **24**, 296—301, 1912.
J. J. Thomson, Further experiments on positive rays. Phil. Mag. **24**, 209 bis 253, 1912.
L. Wertenstein, Sur l'absorption des projections radioactives et sur l'ionisation qu'elles produisent. C. R. **155**, 450—453, 1912.
W. Wilson, On the β-particles reflected by sheets of matter of different thickness. Proc. Roy. Soc. **87**, 100—108, 1912.

4. Die Ionen in Metallen.

B. Beckman, Über den Einfluß des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit bei Metallegierungen. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **7**, Nr. 42, 1912.
J. Becquerel, Inversion du phénomène de Hall dans le bismuth. Superposition de deux effets galvano-magnétiques de sens opposés. C. R. **154**, 1795—1798, 1912.
C. F. Burgess and **J. Aston,** The electrical resistance of iron alloys. Electrician **69**, 647—649, 1912.
R. H. Goddard, On the conduction of electricity at contacts of dissimilar solids. Phys. Rev. **34**, 423—451, 1912.
W. Guertler, Die Leitfähigkeitsmessungen an Legierungen als Methode zur Bestimmung ihrer Konstitution. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 601 bis 615, 1912.
G. Guglielmo, Sulla forza elettromotrice di contatto fra due metalli. Cim. **4**, 181—188, 1912.
F. Kaempf, Sättigungsströme in Selen. Phys. Zeitschr. **13**, 689—694, 1912.
R. Ledoux, Sur les propriétés électriques des alliages *Cu—Sn*. C. R. **155**, 35—37, 1912.
L. Norsa, Sur les propriétés électriques des alliages *Cu—Zn*. C. R. **155**, 348—351, 1912.
M. v. Pirani, Über den spezifischen Widerstand und das Absorptionsvermögen des Wolframs bei hohen Temperaturen. Phys. Zeitschr. **13**, 753—754, 1912.

Portevin, Effet de la trempe sur la résistance électrique des bronzes et des laitons. C. R. **155,** 459—460, 1912.

Chr. Ries, Der Spannungseffekt, eine allgemeine Eigenschaft der lichtempfindlichen Körper. Ann. d. Phys. **38,** 721—730, 1912.

D. E. Roberts, The effect of temperature and transverse magnetization on the resistance of graphite. Proc. Amsterdam **15,** 148—155, 1912.

A. W. Smith, The Hall effect in bismuth with high frequency currents. Phys. Rev. **35,** 81—85, 1912.

J. Stark, Über elektrische und mechanische Schubflächen in Metallen. Phys. Zeitschr. **13,** 585—589, 1912.

N. Stepanow, Über Elektrizitätsleitung von Metallegierungen in Zusammenhang mit der Elektronentheorie. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44,** chem. T., 910—1000, 1912.

F. Streintz, Über den Widerstand zwischen Metall und Kristall an ebenen Grenzflächen. Phys. Zeitschr. **13,** 673—677, 1912.

A. E. Whitford, The electrical conductivity of bismuth-thallium alloys. Phys. Rev. **35,** 144—147, 1912.

5. Ionisation in Elektrolyten.

N. Andrejew u. **A. Schaposhnikow,** Bestimmung des Dissoziationsgrades von Elektrolyten in Gemischen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44,** chem. T., 895—905, 1912.

E. H. Archibald, Electrical conductivity of solutions of the alcohols in liquid hydrogen chloride. Journ. Amer. Chem. Soc. **34,** 584—592, 1912.

E. H. Archibald u. **W. A. Patrick,** Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Platintetrajodid und Jod in Alkohol. Journ. Amer. Chem. Soc. **34,** 269—375, 1912.

F. Baumeister, Über den Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit von Gläsern. 47 S. Diss. Rostock 1912.

M. Le Blanc, Leitfähigkeit fester Salzgemische. Zeitschr. f. Elektrochem. **18,** 549—552, 1912.

K. Drucker, Die elektrolytische Dissoziation des Bromkaliums. Zeitschr. f. Elektrochem. **18,** 562—568, 1912.

L. R. Fresenius, Die Bestimmung kleiner Wasserstoffionenkonzentrationen aus der Intensität des Reststroms. Zeitschr. f. phys. Chem. **80,** 481 bis 508, 1912.

J. Gibson, The significance of maximum specific electrical conductivity in chemistry. Trans. Edinburgh Soc. **48,** 117—136, 1911.

F. Körber, Zu Herrn Lussanas Erwiderung: Über den Einfluß von Druck und Temperatur auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **80,** 478—480, 1912.

A. A. Noyes and **K. G. Falk,** Properties of salt solutions in relation to the ionic theory. III. Electrical conductivity. Journ. Amer. Chem. Soc. **34,** 454—485, 1912.

A. A. Noyes and **K. G. Falk,** Properties of salt solutions in relation to the ionic theory. IV. Comparison of the ionization values derived from

the freezing-point lowering and from the conductivity ratio. Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 485—489, 1912.

H. Pick, Molekularzustand und Ionisation wäßriger Flußsäurelösungen. Nernst-Festschr. 360—372, 1912.

Pr. Ch. Rây and **N. Dhar**, The molecular conductivity of potassium nitrite, mercuric nitrite and potassium-mercuric-nitrite. Journ. Chem. Soc. **101**, 965—968, 1912.

P. Richter, Über den Einfluß kolloidaler Substanzen auf die Überführungszahl und das Leitvermögen einiger Elektrolyte. Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 449—477, 1912.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

A. Adler, Untersuchungen über die an passivierbaren Elektroden auftretenden periodischen Erscheinungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 385 bis 411, 1912.

A. Brochet, Sur la polarisation des électrodes. C. R. **155**, 340—343, 1912.

P. Erculisse, Beitrag zur theoretischen Untersuchung des stationären Zustandes zwischen unpolarisierbaren Elektroden. Bull. Soc. Chim. Belg. **26**, 280—286, 1912.

F. Fischer u. **R. Lepsius**, Über eine konstante Form des Brennstoffelementes. Phys. Zeitschr. **13**, 774—775, 1912.

N. Isgarischew, Über die normalen und Flüssigkeitspotentiale nichtwäßriger Lösungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 568—573, 1912.

R. Kremann, Zur Theorie des Skinner-Caseschen elektrolytischen Thermoelementes $Sn \mid CrCl_3 \mid Pt$. Nernst Festschr. 234—239, 1912.

G. N. Lewis u. **F. G. Keyes**, Das Potential der Kalomolelektrode. Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 119—122, 1912.

L. Michaelis, Der isoelektrische Punkt der elektroamphoteren Kolloide. Nernst-Festschr. 308—318, 1912.

W. Palmaer, Die elektrolytischen Potentiale und das periodische System. Nernst-Festschr. 332—340, 1912.

St. Procopiu, Variation de la force électromotrice par le mouvement de l'électrolyte. Ann. de Jassy **7**, 224—234, 1912.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

R. Birkeland, Sur la trajectoire d'une particule électrisée dans un champ magnétique. C. R. **155**, 447—450, 1912.

Th. de Donder, Sur le mouvement des électrons dans un champ électromagnétic donné. C. R. **154**, 1791—1792, 1912.

J. Ishiwara, Bericht über die Relativitätstheorie. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 560—648, 1912.

A. Mayer, Zur Frage der Bestimmung des elektrischen Elementarquantums an Metallsuspensionen. Phys. Zeitschr. **13**, 754—755, 1912.

G. Mie, Grundlagen einer Theorie der Materie. (Zweite Mitteilung.) Ann. d. Phys. **39**, 1—40, 1912.

K. Przibram, Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen. Beiträge zur Frage des elektrischen Elementarquantums. V. Wien. Ber. **121**, 949—984, 1912.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

J. R. Ashworth, Curie's constant in the ferromagnetic state. Nat. **89**, 503, bis 555, 1912.

A. Bernini, Sul magnetismo susseguente del ferro. Parte terza. Il magnetismo susseguente nella smagnetizzazione. Cim. **4**, 133—143, 1912.

G. Ercolini, Magnetizzazione del ferro per effetto di due campi ortogonali. Cim. **3**, 457—459, 1912.

J. G. Gray, On the magnetic properties of a graded series of nickel manganes alloys. Phil. Mag. **24**, 1—14, 1912.

E. Gumlich, Magnetic properties of iron-carbon and iron-silicon alloys. Trans. Faraday Soc. **8**, 17 S., 1912.

W. J. de Haas u. **P. Drapier,** Zur Messung der absoluten Suszeptibilität von Flüssigkeiten. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 761—763, 1912.

Fr. Heusler and **E. Take,** The nature of the Heusler alloys. Trans. Faraday Soc. **8**, part. 1, 1912.

J. Kunz, Zur Weißschen Theorie der Hysteresis der ferromagnetischen Substanzen. Phys. Zeitschr. **13**, 591—594, 1912.

W. Luthe, Ballistische Messungen der magnetischen Viskosität an Ringen aus Elektrolyteisen, Kobalt und Nickel. 54 S. Diss. Halle 1912.

S. Magrini, Sul „magnetone" di Weiß. Rivista. Cim. **3**, 460—464, 1912.

G. Millochau, Contribution à l'étude des effets diélectriques dans les gaz. C. R. **154**, 1695—1697, 1912.

F. Moeller, Über den Einfluß von mechanischen und magnetischen Erschütterungen auf den magnetischen Zustand ferromagnetischer Körper. 66 S. Diss. Rostock 1912.

P. Pascal, Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution (16. note). Bull. soc. chim. **11**, 636—640, 1912.

W. Peddie, The molecular theory of magnetism in solids. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **32**, 216—246, 1912.

M. Rosenbaum, Hysteresisverluste im Eisen für unsymmetrische Zyklen konstanter Amplitude. Journ. Inst. El. Eng. **48**, 534—546, 1912.

J. Russell, Transverse induction changes in demagnetised and partially demagnetised iron in relation to the molecular theory of magnetism. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **32**, 292—314, 1912.

P. Senepa, Sulle forze termomagnetiche dei metalli. Lincei Rend. **21**, 53—58, 1912.

P. Sève, Mesure du coefficient d'aimantation de l'eau. Thèse. 134 S. Paris, Gauthier-Villars, 1912.

C. W. Waggoner, A relation between the magnetic and elastic properties of a series of unhardened iron-carbon alloys. Phys. Rev. **35**, 58—65, 1912.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

W. C. Ball, On changes in the absorption spectra of „didymium" salts. Proc. Roy. Soc. **87**, 121—137, 1912.

E. Ch. C. Baly and **F. O. Rice,** Chemical reactivity and absorption spectra. Part. I. Journ. Chem. Soc. **101,** 1315—1327, 1912.

E. Bauer, Recherches sur le rayonnement. Thèse. 212 S. Paris. Gauthier-Villars, 1912.

J. Bielecki et **V. Henri,** Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les alcools, acides, éthers, aldehydes et cétones de la série grasse. C. R. **155,** 456—458, 1912.

D. Enskog, Zur Elektronentheorie der Dispersion und Absorption der Metalle. Ann. d. Phys. **38,** 731—763, 1912.

P. Erochin, Dispersion und Absorption von Quecksilber und Zinn für das sichtbare und ultraviolette Spektrum. Ann. d. Phys. **39,** 213—224, 1912.

H. Franke, Die natürliche Drehung der Polarisationsebene in flüssigen Kristallen. 37 S. Diss. Halle 1912.

H. C. Jones, Die Absorptionsspektra von Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **80,** 361—377, 1912.

H. C. Jones and **J. S. Guy,** Die Absorptionsspektren wäßriger Lösungen von Neodym- und Praseodymsalzen, mit dem Radiomikrometer gemessen. Phys. Zeitschr. **13,** 649—658, 1912.

F. Kurlbaum, Über die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes (Herrn Paschen als Erwiderung.) Verh. d. D. Phys. Ges. **14,** 792—796, 1912.

M. Lewitskaja, Einige Beobachtungen über die Absorption des Lichtes im Andalusit. Gött. Nachr. **1912,** 504—512.

Th. R. Merton, The changes in certain absorption spectra in different solvents. Proc. Roy. Soc. **87,** 138—147, 1912.

G. Meslin, Sur le théorème de Kirchhoff et le principe du retour inverse des rayons. Journ. de phys. **2,** 557—559, 1912.

G. P. Morgan, E. Jobling and **R. T. F. Barnett,** The absorption spectra of certain aromatic nitroamines and nitroamides. Journ. Chem. Soc. **101,** 1209—1218, 1912.

L. B. Olmsted, Circular dichroism and rotatory dispersion of certain salt solutions. Phys. Rev. **35,** 31—46, 1912.

F. Paschen, Über die absolute Messung einer Strahlung. (Herrn F. Kurlbaum als Erwiderung.) Verh. d. D. Phys. Ges. **14,** 788—791, 1912.

M. v. Pirani, Über den spezifischen Widerstand und das Absorptionsvermögen des Wolframs bei hohen Temperaturen. Phys. Zeitschr. **13,** 753—754, 1912.

Th. Sl. Price and **D. F. Twiss,** The refractivity of sulphur in various aliphatic compounds. Journ. Chem. Soc. **101,** 1259—1268, 1912.

L. Puccianti, Una determinazione in misura assoluta della potenza irragiata dal corpo nero. Cim. **4,** 31—48, 1912.

J. E. Purvis, The absorption spectra of various derivatives of naphtalene in solution and as vapours. Journ. Chem. Soc. **101,** 1315—1327, 1912.

J. E. Purvis and **N. P. Mc Clelland,** The absorption spectra of some substances containing two benzene nuclei. Journ. Chem. Soc. **101,** 1514 bis 1524, 1912.

W. Rohn, Anomale Dispersion einiger organischer Farbstoffe. Ann. d. Phys. **38,** 987—1013, 1912.

F. Schwers, Nouvelles recherches sur la „constante de réfraction". Deuxième note. Bull. de Belg. **1912**, 252—282. Troisième note, ibid. 283—291.

L. Tschougaeff, Sur la dispersion rotatoire de quelques dérivés du camphre. Bull. soc. chim. **11**, 718—722, 1912.

W. Voigt, Über eine optische Anomalie, welche gewisse flüssige Kristalle im konvergenten polarisierten Licht zeigen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 649—652, 1912.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

A. Bachem, Spektrale Untersuchungen über die Phosphoreszenz und die Erregungsverteilung einiger Erdalkaliphosphore. Ann. d. Phys. **38**, 697—720, 1912.

E. Ch. C. Baly and **R. Krulla,** A theory of fluorescence. Journ. Chem. Soc. **101**, 1469—1474, 1912.

M. Gelbke, Ein neuer Fall von Koppelung kurz- und langwelliger Fluoreszenzbanden. Phys. Zeitschr. **13**, 584—585, 1912.

E. Goldstein, Über die Hervorrufung der Hauptspektra aromatischer Verbindungen durch ultraviolettes Licht. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 493 bis 505, 1912; Phys. Zeitschr. **13**, 577—583, 1912.

J. Hirsch, Über die Bildungsgesetze der Phosphoreszenzzentren bei den Erdalkaliphosphoren. 69 S. Diss. Heidelberg 1912.

P. Lenard u. **W. Hausser,** Über das Abklingen der Phosphoreszenz. Ber. Heidelb. Akad. **1912**, 12. Abh. 57 S.

W. E. Pauli, Über die Phosphoreszenz von Selenverbindungen. Ann. d. Phys. **38**, 870—880, 1912.

A. Pochettino, Über die Lumineszenzerscheinungen in Kristallen. Zeitschr. f. Krist. **51**, 113—131, 1912.

W. Rohn, Fluoreszenzeigenschaften des Flureszeinnatriums in Lösung. Ann. d. Phys. **38**, 1014—1017, 1912.

J. Stark u. **G. Wendt,** Bandenemission fester Metallverbindungen durch Kanalstrahlen. Gött. Nachr. **1912**, 499—503.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

N. Bjerrum, Über die ultraroten Absorptionsspektren der Gase. Nernst-Festschrift 90—98. Halle a. S., W. Knapp, 1912.

H. Buisson et **Ch. Fabry,** La largeur des raies spectrales et la théorie cinétique des gaz. Journ. de phys. **2**, 442—464, 1912.

O. Büry, Zur Kenntnis der Beziehung zwischen dem Atomgewicht und dem Spektrum der Alkalimetalle. Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 381—384, 1912.

L. Dunoyer, Über die Fluoreszenz der Dämpfe der Alkalimetalle. Polarisation des durch Fluoreszenz emittierten Lichtes. II. Le Rad. **9**, 209 bis 218, 1912.

L. Dunoyer, Spektroskopische Untersuchung der Fluoreszenz und der Absorption des Rubidiumdampfes und des Gemisches von Rubidium- und Cäsiumdampf. Le Rad. **9**, 218—222, 1912.

F. Exner u. **E. Haschek,** Spektroskopische Untersuchungen des Ioniums. Wien. Ber. **121**, 1075—1077, 1912.

F. E. Fowle, The spectroscopic determination of aqueous vapour. Astrophys. Journ. **35**, 149—162, 1912.

F. Goos, Standard wave-lengths in the arc spectrum of iron, reduced to the international unit. I. From λ 4282 to λ 5324. Astrophys. Journ. **35**, 221—232, 1912.

Gouy, Sur le spectre continu des vapeurs métalliques et la photosphère solaire. C. R. **155**, 22—26, 1912.

Gouy, Étude de la raie *D* en unités absolues et application à la physique solaire. C. R. **154**, 1764—1767, 1912.

A. de Gramont, Sur les raies ultimes et de grande sensibilité du chrome, du manganèse, du fer, du nickel et du cobalt. C. R. **155**, 276—278, 1912.

E. P. Harrison, Experimental illustration of the reversal of bright line spectra. Nat. **89**, 631—632, 1912.

T. H. Havelock, The pressure displacement of spectral lines. Astrophys. Journ. **35**, 304—314, 1912.

W. N. Hartley and **H. W. Moss,** On the ultimate lines and the quantities of the elements producing these lines in spectra of the oxyhydrogen flame and spark. Proc. Roy. Soc. **87**, 38—48, 1912.

W. M. Hicks, A critical study of spectral series. Part. II. The *p* and *s* sequences and the atomic volume term. Phil. Trans. **212**, 33—73, 1912.

W. H. Julius, Les raies de Fraunhofer et la dispersion anomale de la lumière. Arch. Néerl. **1**, 231—238, 1912.

W. H. Julius, Absorption sélective et diffusion anomale de la lumière dans des masses étendues de gaz. Arch. Néerl. **1**, 239—258, 1912.

A. S. King, The effect of pressure upon electric furnace spectra. Second paper. Astrophys. Journ. **35**, 183—212, 1912.

F. Krüger u. **M. Moeller,** Über die Absorption der ultravioletten Strahlung im Ozon und ihre Verwendung zur Bestimmung geringer Ozonkonzentration. Phys. Zeitschr. **13**, 729—732, 1912.

J. Kunz u. **J. G. Kemp,** Über die Verteilung des Lichtes in der geschichteten Entladung in Dämpfen von Alkalimetallen. Phys. Zeitschr. **13**, 594—595, 1912.

H. Lehmann, Ultrarote Emissionsspektra. Ann. d. Phys. **39**, 53—79, 1912.

T. v. Lohuizen, Translation series in line-spectra. Proc. Amsterdam **15**, 156—165, 1912.

M. La Rosa, Ricerche spettrali sull' arco fra carboni a piccole pressioni. Cim. **4**, 172—180, 1910.

Th. Lyman, Die Ionisierung von Gasen durch Licht und das Funkenspektrum des Aluminiums im Gebiete der Schumannstrahlen. Phys. Zeitschr. **13**, 583—584, 1912.

Th. Lyman, Spark spectra of the alkali earths in the Schumann region. Astrophys. Journ. **35**, 341—343, 1912.

H. Schippers, Messungen im Antimonspektrum. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 235—240, 1912.

K. Schmitz, Messungen im Bariumspektrum. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 209—235, 1912.

J. Schwedes, Über Intensitätsmessungen in Spektren strömender Gase bei

hohen Stromdichten unter Verwendung von Gleichstrom. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 169—204, 1912.

J. Stark u. **G. Wendt,** Serienemission an festen Metallverbindungen durch Kanalstrahlen. Schwellenwert der erregenden Energie. Gött. Nachr. **1912**, 489—498.

G. Stead, Note on the spectrum of argon. Proc. Cambr. Soc. **16**, 607 bis 609, 1912.

R. J. Strutt, The after-luminosity of electric discharge in hydrogen observed by Hertz. Proc. Roy. Soc. **86**, 529—534, 1912.

A. Tian, Variations du rayonnement de la lampe en quartz à vapeur de mercure avec le régime et la durée de fonctionnement. C. R. **155**, 141—144, 1912.

A. P. Trotter, Alleged ultraviolet rays from filament lamps. Nat. **89**, 377, 1912.

L. Vegard, Über die Lichterzeugung in Glimmlicht und Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **39**, 111—169, 1912.

Ch. Weigand, Messungen im Molybdänspektrum von $\lambda = 4647$ bis $\lambda = 7134$. 34 S. Diss. Bonn 1912. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 261—276, 1912.

G. Wiedmann, Das Bogenspektrum des Quecksilbers im sichtbaren und roten Teil. Ann. d. Phys. **38**, 1041—1055, 1912.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

H. du Bois, L'effet Zeeman généralisé dans les absorbants selectifs. Arch. Néerl. (3a) **1**, 209—239, 1912.

A. Cotton, On the measurements of the Zeeman effect. Astrophys. Journ. **35**, 213—220, 1912.

W. Dziewulski, Beitrag zur Kenntnis der Dispersion des magneto-optischen Kerreffekts bei senkrechter Inzidenz. Phys. Zeitschr. **13**, 642—649, 1912.

E. Giurgea, Recherches expérimentales sur le phénomène de Kerr. 171 S. Thèse. Paris, Gauthier-Villars, 1912.

K. Körner, Zufällige Dissymmetrien Zeemanscher Tripletts. Phys. Zeitschr. **13**, 797—803, 1912.

St. Loria, Der magneto-optische Kerr-Effekt bei ferromagnetischen Verbindungen und Legierungen. Ann. d. Phys. **38**, 889—920, 1912.

P. Martin, The magneto-optic Kerr effect in ferromagnetic compounds and metals. III. Proc. Amsterdam **15**, 178—184, 1912.

F. Pockels, Bemerkung über die absoluten Verzögerungen bei der elektrischen und der magnetischen Doppelbrechung. Le Rad. **9**, 148—150, 1912.

F. Schwers, A propos de la note de M. P. Th. Muller et Mlle. V. Guerdjikoff „Sur la réfraction et la rotation magnétique des mélanges". C. R. **155**, 398—400, 1912.

Ch. Wali-Mohammad, Untersuchungen über magnetische Zerlegung feiner Spektrallinien im Vakuumlichtbogen. Ann. d. Phys. **39**, 235—250, 1912.

P. Zeeman and **C. M. Hoogenboom,** Electric double refraction in some artificial clouds and vapours. (Third part.) Proc. Amsterdam **15**, 178 bis 184, 1912.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

E. Buchwald, Zur Berechnung der γ-Strahlschwankungen. Ann d. Phys. **39**, 41—52, 1912.

G. Chadwick, Absorption der γ-Strahlen durch Gase und leichte Substanzen. Le Rad. **9**, 200—202, 1912.

J. Chr. Chapman, A negative result on the refraction of X-rays. Proc. Cambr. Soc. **16**, 574—579, 1912.

C. D. Cooksey, On the asymmetry in the distribution of secondary cathode rays produced by X-rays; and its dependence on the penetrating power of the exciting rays. Phil. Mag. **24**, 37—45, 1912. Sill. Journ. **34**, 48—56, 1912.

E. Everling, Geschwindigkeit von Elektronen, die durch weiche Röntgenstrahlen erzeugt werden. 25 S. Diss. Halle 1912.

W. Friedrich, P. Knipping u. **M. Laue,** Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. Ber. Münch. Akad. **1912**, 303—322.

J. A. Gray, The nature of the γ-rays excited by β-rays. Proc. Roy. Soc. **86**, 513—529, 1912.

M. Laue, Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. Ber. Münch. Akad. **1912**, 363—373.

W. Lindrum, Die Beziehungen zwischen Oberflächen- und Tiefenwirkung harter Röntgenstrahlen ohne und mit Benutzung von Filtern. 36 S. Diss. Halle 1912.

Ch. A. Sadler and **P. Mesham,** The Röntgen radiation from substances of low atomic weight. Phil. Mag. **24**, 138—149, 1912.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

E. Ch. C. Baly and **F. O. Rice,** Chemical reactivity and absorption spectra. Part I. Journ. Chem. Soc. **101**, 1475—1482, 1912.

O. Büry, Zur Kenntnis der Beziehung zwischen dem Atomgewicht und dem Spektrum der Alkalimetalle. Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 381—384, 1912.

F. H. Loring, Is helium fundamentally an element of electro-positive make-up? Chem. News **106**, 37, 1912.

F. Schwers, Nouvelles recherches sur „la constante de réfraction". Deuxième note. Bull. de Belg. **1912**, 252—282. Troisième note. Ibid. 283—291.

F. Teltscher, Über einen Zusammenhang zwischen Molekularvolumen und Struktur (räumliche Anordnung der Atome im Molekül) fester chemischer Verbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 319—337, 1912.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

H. A. Colwell, The conversion of starch into dextrin by X-rays. Proc. Phys. Soc. Lond. **24**, 217—221, 1912.

W. P. Jorissen u. **H. W. Woudstra,** die Wirkung der Radiumstrahlen auf Kolloide. Chem. Weekbl. **9**, 340—341, 1912.

A. V. Lipinski, Über Blausäurebildung im elektrischen Hochspannungslichtbogen. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 729—730, 1912.

J. Moscicki, Erwiderung. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 730—731, 1912.

L. Moser u. **F. Böck,** Die Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Wasserstoff und Titantetrachlorid. Wien. Anz. **1912**, 288—289.

E. Müller, Über die Bildung von Stickoxyden bei der elektrischen Funkenentladung unter flüssiger Luft. Zeitschr. f. anorg. Chem. **76**, 324—346, 1912.

W. A. D. Rudge, Note on the action of sunlight and of radium compounds on glass. Proc. Cambr. **16**, 571—573, 1912.

J. Stark u. **G. Wendt,** Über das Eindringen von Kanalstrahlen in feste Körper. Ann. d. Phys. **38**, 921—940, 1912.

J. Stark u. **G. Wendt,** Pflanzt sich der Stoß von Kanalstrahlen in einem festen Körper fort? Ann. d. Phys. **38**, 941—957, 1912.

R. J. Strutt, A chemically active modification of nitrogen, produced by the electric discharge. IV. Proc. Roy. Soc. **87**, 179—188, 1912.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

Fichter, Die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 647—652, 1912.

H. Goldblum et **H. Gunther,** Sur le dosage électrolytique du manganèse et sa séparation avec le fer. C. R. **155**, 166—168, 1912.

E. Müller u. **R. Emslander,** Einfluß der Stromkonzentration auf die Bildung der Überschwefelsäure und zeitliche Änderung in den Konzentrationen der Überschwefelsäure und der Caroschen Säure. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 752—756, 1912.

J. Petersen, Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren. V. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 710—714, 1912.

G. Zerbes, Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer organischer Substanzen an Thalliumkathoden. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 619 bis 632, 1912.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

J. L. des Bancels, Sur la solubilité des résinates colorés soumis à l'action de la lumière. C. R. **155**, 280—282, 1912.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Sur la longueur d'onde des radiations actives dans la synthèse photochimique des composés ternaires. C. R. **154**, 1803—1805, 1912.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Sur les relations efficaces dans la synthèse photochimique des composés quaternaires, dans la polymérisation de divers gaz et dans la photolyse de l'acétone. C. R. **155**, 207—210, 1912.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Photolyse des sucres à fonction cétonique par la lumière solaire et par la lumière ultraviolette. C. R. **155**, 401 bis 403, 1912.

A. Einstein, Nachtrag zu meiner Arbeit: „Thermodynamische Begründung des photochemischen Äquivalentgesetzes". Ann. d. Phys. **38**, 881—884, 1912.

A. Einstein, Antwort auf eine Bemerkung von J. Stark: „Über eine An-

wendung des Planckschen Elementargesetzes..." Ann. d. Phys. **38**, 888, 1912.

M. Landau, Sur l'application de l'énergie lumineuse à l'étude de quelques questions de l'analyse chimique. C. R. **155**, 403—406, 1912.

G. Michaud, Les alcaloïdes et la lumière ultra-violette. Arch. sc. phys. et nat. **33**, 498—499, 1912.

M. Padoa e **G. Tabellini,** I coefficienti di temperatura delle trasformazioni fototropiche. Lincei Rend. **21**, 188—192, 1912.

M. Padoa e **L. Santi,** Relazioni fra la fototropia e la costituzione. Lincei Rend. **21**, 192—196, 1912.

R. Przibram u. **A. Franke,** Über Kondensationen durch ultraviolettes Licht. Monatshefte für Chem. **33**, 415—439, 1912.

M. Rindl, A reversible photochemical reaction. Nat. **89**, 608, 1912.

W. A. D. Rudge, Note on the action of sunlight and of radium compounds on glass. Proc. Cambr. Soc. **16**, 571—573, 1912.

E. Warburg, Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. III. Photochemische Desozonisierung. Berl. Ber. **1912**, 665.

A. Wasiljewa, Photochemische Eigenschaften der Wolframsäure. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges, **44**, chem. T., 819—835, 1912.

F. Weigert, Zur Kinetik der photochemischen Reaktionen. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 654—658, 1912.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

W. R. Barss, Note on measurements of radioactivity by means of alpha rays. Sill. Journ. **33**, 546—550, 1912.

W. H. Bragg, Studies in radioactivity. 208 S. London, Macmillan, 1912.

A. Debierne, Das internationale Radiummaß. Le Rad. **9**, 169—170, 1912.

E. Ebler, Über die Bestimmung des Radiums in Mineralien und Gesteinen. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 532—535, 1912.

O. Hahn, Über die Fortschritte der radioaktiven Forschung von Ende 1908 bis Mai 1912. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 764—787, 1912.

G. v. Hevesy, Über den Zusammenhang zwischen den chemischen Eigenschaften der Radioelemente und der Reihenfolge radioaktiver Umwandlungen. Phys. Zeitschr. **13**, 672—673, 1912.

H. C. Jones, Electrical nature of matter and radioactivity. 2. ed. 219 S. New York 1912.

W. Marckwald, Über den internationalen Radiumstandard. Phys. Zeitschr. **13**, 732—734, 1912.

F. Soddy, Die Chemie der Radio-Elemente. 178 S. Leipzig, J. A. Barth, 1912.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

E. Henriot, Emission von Ladungen im Vakuum. Le Rad. **9**, 189—195. 1912.

F. v. Lerch, Über langsame Veränderungen der β-Strahlung radiumhaltiger Präparate. I. Wien. Ber. **121,** 875—891, 1912.

E. Rutherford, The origin of the β-rays from radioactive substances. Proc. Manch. Soc. **56**, XXIX—XXXI, 1912.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

B. Bianu et **L. Wertenstein,** Sur un rayonnement ionisant, attribuable au recul radioactif, émis par le polonium. C. R. **155**, 475—477, 1912.

F. Butavand, Das Gesetz der ionisierenden Reichweiten der sukzessiven Strahlungen der radioaktiven Substanzen. Le Rad. **9**, 203—205, 1912.

F. Exner u. **E. Haschek,** Spektroskopische Untersuchung des Ioniums. Wien. Ber. **121**, 1075—1076, 1912.

K. Fajans, Über die Verzweigung der Radiumzerfallsreihe. Phys. Zeitschr. **13**, 699—705, 1912.

R. Wh. Gray und **W. Ramsay,** Das Atomgewicht des Radiums. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 489—514, 1912. Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 257—279, 1912.

F. A. Harvey, The half-value of the radioactive deposit collected in the open air. Phys. Rev. **35**, 120—127, 1912.

G. v. Hevesy, On the solubility of actinium emanation in liquids and in charcoal. Journ. phys. chem. **16**, 429—450, 1912.

G. v. Hevesy, The detection of actinium emanation in solutions of minerals. Journ. phys. chem. **16**, 451—453, 1912.

R. Howlett, The effects of friction in a vacuum on thorium oxide. Nat. **89**, 606—607, 1912.

J. C. Mc Lennan, On the diffusion of actinium emanation and the active deposit produced by it. Phil. Mag. **24**, 370—379, 1912.

E. Marsden, The transformations of the active deposit of thorium. Proc. Roy. Soc. **87**, 17—29, 1912.

L. Meitner, Über das Zerfallsschema des aktiven Niederschlags des Thoriums. Phys. Zeitschr. **13**, 623—625, 1912.

S. Ratner, Sur les mobilités des atomes-ions radioactifs dans les gaz. C. R. **155**, 453—455, 1912.

A. S. Russell, The volatility of radium C. Phil. Mag. **24**, 134—137, 1912.

H. Schrader, On the existence of chemical compounds of short lived radioactive elements. Phil. Mag. **24**, 125—134, 1912.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

G. Berndt, Über die Bestimmung des Emanationsgehaltes von Quellwässern. Ann. d. Phys. **38**, 958—986, 1912.

D. Isitani and **K. Manabe,** Radioactivity of mineral springs at Arima and neighbouring districts. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **6**, 220—229, 1912.

G. Massol, Sur la radioactivité des eaux thermo-minérales d'Usson (Ariège). C. R. **155**, 373—375, 1912.

Ch. Moureau et **A. Lepape,** Sur quelques mélanges gazeux naturels particulièrement riches en hélium. Gisements d'hélium. C. R. **155**, 197 bis 200, 1912.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

10. Band. Jahr 1913. Heft 2.

Originalabhandlungen.

Die ultravioletten Absorptionsbanden der wechselseitigen Bindung von Kohlenstoffatomen. I. Methodik, Äthylenbindung.

Von **J. Stark, W. Steubing, C. J. Enklaar** und **P. Lipp**.

Mit 14 Figuren.

§ 1. Problem der Absorptionsbande einer Valenz eines Atoms. — Durch zahlreiche Autoren[1]), insbesondere durch W. N. Hartley, ist festgestellt worden, daß aromatische Kohlenwasserstoffe im Ultraviolett Absorptionsbanden besitzen. Vor allem hat Benzol im Ultraviolett zwischen λ 270 und 233 $\mu\mu$ eine Reihe charakteristischer Banden. Der Vergleich der Absorptionsbanden der Benzolderivate untereinander und des Benzols selbst läßt keinen Zweifel an der Erkenntnis der Tatsache, daß die ultravioletten Absorptionsbanden der aromatischen Kohlenwasserstoffe den Benzolring als Träger haben.

---

1) Literatur: H. Ley, Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. S. Hirzel, Leipzig 1911.

Kürzlich hat A. Hantzsch[1]) Beobachtungen mitgeteilt, nach denen α-Phellandren, ein Terpen mit zwei konjugierten Doppelbindungen im Sechserring, bei λ 260 $\mu\mu$ eine Absorptionsbande besitzt. Ferner fand M. Gelbke[2]) bei dem Thieleschen Dimethylfulven zwei breite Absorptionsbanden auf, die eine bei λ 370 $\mu\mu$, die andere bei λ 258 $\mu\mu$.

Da nun die Kohlenwasserstoffe, welche den Benzolring enthalten, und die zwei vorstehenden Verbindungen, α-Phellandren und Dimethylfulven, eine zyklische Konstitution besitzen, so mag die Versuchung naheliegen, die Bedingung für das Auftreten von ultravioletten Absorptionsbanden bei Kohlenwasserstoffen in einer zyklischen Konstitution zu erblicken. Diese Versuchung wird noch verstärkt durch eine Angabe[3]) von Hartley über einen angeblichen Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen hinsichtlich ihrer ultravioletten Absorption. Während nämlich diese Banden besitzen, sollen Paraffine und Olefine im Ultraviolett nur eine kontinuierliche Absorption aufweisen. Gegen diese Unterscheidung der zwei Klassen von Verbindungen hat sich der eine[4]) von uns gewandt und für wahrscheinlich erklärt, daß das Resultat Hartleys über die aliphatischen Kohlenwasserstoffe lediglich durch seine Methode bedingt ist; dieser Autor habe nämlich die Absorption nur bis λ 200 $\mu\mu$ verfolgt; es sei aber möglich, daß die Köpfe der Absorptionsbanden der aliphatischen Kohlenwasserstoffe erst unterhalb λ 200 $\mu\mu$ liegen.

Die vorstehende Vermutung verlangte eine experimentelle Prüfung, erforderte also die Untersuchung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf Absorptionsbanden unterhalb λ 230 $\mu\mu$. Es sei gleich vorweg mitgeteilt, daß die vorliegende Arbeit[5]) eine Lösung des hiermit aufgeworfenen Problems in positivem Sinne brachte, nämlich bei mehreren nichtzyklischen Kohlenwasserstoffen das Auftreten von ausgeprägten Absorptionsbanden unterhalb λ 240 $\mu\mu$ unzweifelhaft nachwies.

Um nun den Faden der aufgegriffenen Überlegung über ultraviolette Absorption und chemische Konstitution gleich hier weiter zu verfolgen, dürfen wir auf Grund der erhaltenen Resultate die Tatsache als erwiesen erklären, daß die zyklische Konstitution von Kohlenwasser-

1) A. Hantzsch, Ber. d. D. Chem. Ges. **45**, 553, 1912.

2) M. Gelbke, Diss. Aachen 1912; dieses Jahrb. **10**, 1, 1913.

3) H. Kayser, Handbuch der Spectroscopie, S. Hirzel, Leipzig, 1905. 3. Bd., S. 160, 165.

4) J. Stark, dieses Jahrb. **9**, 27, 1912.

5) Die Mitwirkung des Herrn C. J. Enklaar an der vorliegenden Untersuchung hatte, wie ich mit seinem Einverständnis mitteile, hauptsächlich die Reindarstellung von Diallyl, Geraniolen und Hexadien zum Gegenstand. J. Stark.

stoffen nicht die notwendige Bedingung für das Auftreten ultravioletter Absorptionsbanden ist, da auch nichtzyklische Kohlenwasserstoffe derartige Banden besitzen. Einmal auf diesem Standpunkt angelangt, dürfen wir ohne Bedenken noch einige Schritte näher an die Frage herantreten, wo oder was das Zentrum der ultravioletten Absorptionsbanden von Kohlenwasserstoffen ist. Der erste Schritt vorwärts in dieser Richtung ist folgende Erkenntnis. Die Fähigkeit als solche, in ultravioletten Banden zu absorbieren, kann nicht eine spezifische Eigenschaft des Moleküls, eine Folge der relativen geometrischen Anordnung seiner Atome oder seiner Konstitution sein, sondern ist eine Eigenschaft des einzelnen Atoms selbst und in dem betrachteten Falle zweifellos eine Eigenschaft des Kohlenstoffatoms. Wenn wir nun sehen, daß diese Absorptionsfähigkeit des Kohlenstoffatoms beim Benzol sich in den Gebieten bei λ 245 $\mu\mu$ und λ 200 $\mu\mu$ betätigt, bei den aliphatischen Dienen ungefähr bei λ 245 $\mu\mu$ und λ 210 $\mu\mu$, bei gesättigten Kohlenwasserstoffen unterhalb λ 190 $\mu\mu$, was liegt da näher als nachstehende Folgerung? Die Fähigkeit, Licht zu absorbieren, ist zwar eine spezifische Eigenschaft des Atoms, aber die spektrale Lage der von ihr hervorgebrachten Absorptionsbanden ist beeinflußt durch die Art der Bindung des Atoms an ein anderes Atom innerhalb eines Moleküls und, insofern diese Bindung beeinflußt ist durch die individuelle Konstitution des Moleküls, wird die spektrale Lage der Absorptionsbanden der Bindung eines Atoms an ein anderes, in dem vorliegenden Falle der wechselseitigen Bindung zweier Kohlenstoffatome, auch von der chemischen Konstitution des Moleküls mitbestimmt.

Nachdem wir einerseits die Fähigkeit, in Banden Licht zu absorbieren oder in Bandenfrequenzen Schwingungen auszuführen, dem chemischen Atom zugewiesen, nachdem wir andererseits der Bindung des Atoms an ein anderes Atom Einfluß auf die spektrale Lage seiner Bandenfrequenzen gewährt haben, bietet sich die Antwort auf die Frage nach dem Zentrum der Absorptionsbanden von selbst dar. Dieses Zentrum muß an dem einzelnen Atom sitzen, und zwar an derjenigen Stelle des Atoms, an welcher es an ein anderes Atom gebunden ist. Und indem wir diese Stelle des Atoms als den Sitz einer chemischen Valenz des Atoms betrachten, nämlich als das Gebiet eines punkt- oder achsenförmigen Kraftfeldes, das von dem Atom ausgehend die Zusammenbindung mit einem zweiten Atom bewirkt, dürfen wir als Sitz oder Zentrum der Absorptionsbanden die einzelne chemische Valenz eines Atoms betrachten und somit von Absorptionsbanden der Valenz eines Atoms sprechen.

Die Ausdrucksweise „Absorptionsbande der Valenz eines Atoms" ist

kurz und treffend, sie bringt uns zugleich zum Bewußtsein, daß die Absorptionsfähigkeit eine Eigenschaft eines Teiles des Atoms ist, und daß die Lage der Bande durch die Art der Bindung der Valenz beeinflußt wird. Aber diese Ausdrucksweise bringt uns auch auf einmal den Fortschritt zum Bewußtsein, den wir, ausgehend von bekannten Dingen, vorwärts springend auf festen Punkten der Erfahrung, gemacht haben. Und mancher Leser mag geneigt sein, dieses Vorgehen nicht einen Fortschritt, sondern eine Verirrung zu nennen, und mancher mag in der Reihe der angestellten Überlegungen eine verkappte Vorführung der Valenzhypothese[1]) des einen von uns erblicken. Es sei gerne zugegeben, daß ohne die einfachen direkten Folgerungen aus dieser Hypothese die Auffindung des hier beschrittenen Weges nicht so leicht gewesen wäre, indes wird man bei objektiver Prüfung zugeben müssen, daß in dem hier eingehaltenen Umfang jene Valenzhypothese nirgends als Basis eingeführt ist, wenn sie auch durch die vorliegende Arbeit eine sehr gute Bestätigung erfahren hat, wie der eine von uns (Stark) an anderer Stelle darlegen wird.

Indes mag man mit Recht nach dem schnellen Vorwärtsschreiten der obigen Überlegungen zweifelnd folgende Frage aufwerfen. Oben ist die Rede von den Absorptionsbanden einer Valenz eines Atoms, das an ein anderes Atom gebunden ist. Mit dem zweiten Atom werden dessen Valenzen eingeführt. Wenn nun die Absorptionsbanden an den Molekülen beobachtet werden und selbst zugegeben wird, daß die Absorptionsbanden nur dem Bindungsfeld zwischen zwei bestimmten Atomen in dem Molekül zuzueignen sind, so beteiligen sich an dieser Bindung doch mindestens zwei Valenzen, nämlich eine Valenz von seiten des einen und eine Valenz von seiten des anderen Atoms; bei einer doppelten Bindung kommen gar vier und bei einer dreifachen Bindung sechs Valenzen in Frage. Ist es unter diesen Umständen nicht Willkür, eine am Molekül beobachtete Absorptionsbande einer bestimmten Valenz eines bestimmten Atoms zuzuordnen? In dem Falle der Kohlenwasserstoffe mit einfachen, doppelten und dreifachen Kohlenstoffbindungen löst sich die mit dieser Frage gegebene Schwierigkeit in folgender Weise. Wie die Erfahrung ergibt, besitzen die an Wasserstoff gebundene Kohlenstoffvalenz und die an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffvalenz in der C-H-Gruppe, ferner die einfach an Kohlenstoff gebundene Kohlenstoffvalenz in der $C - C$-Gruppe keine Absorptionsbande oberhalb λ 185 $\mu\mu$. Dagegen treten im Ultraviolett oberhalb dieser Wellenlänge Absorp-

1) J. Stark, dieses Jahrb. **5**, 124, 1908; **9**, 23, 1912. Die elementare Strahlung. S. Hirzel, Leipzig, 1911, S. 102—127, 195—233.

tionsbanden auf, wenn in einem Kohlenwasserstoff eine doppelte oder dreifache Kohlenstoffbindung, also die $C = C$-Gruppe oder die $C \equiv C$-Gruppe vorkommt. Diese Banden sind darum der Kohlenstoffvalenz in einer zweifachen oder dreifachen Kohlenstoffbindung zuzuordnen. Ist die $C = C$- oder $C \equiv C$-Bindung seitlich symmetrisch gebunden, wie im Äthylen $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ oder im Azetylen $H - C \equiv C - H$, so hat zweifellos jede der vier bez. sechs Kohlenstoffvalenzen dieselbe Absorptionsbande aus Symmetriegründen. Sind die zwei Bindungsarten dissymmetrisch, wie im Trimethyläthylen $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underset{1}{C} = \underset{2}{C} < \begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}$ oder im Dipropargyl $H - \underset{1}{C} \equiv \underset{2}{C} - CH_2 - CH_2 - \underset{2}{C} \equiv \underset{1}{C}H$, so werden die Banden der Valenzen des Atoms $\underset{1}{C}$ zweifellos eine etwas andere spektrale Lage als die Banden der Valenzen von $\underset{2}{C}$ haben. Indes ist zu erwarten, daß die Banden von $\underset{1}{C}$ und $\underset{2}{C}$ nicht so weit auseinander liegen, daß sie getrennt beobachtet werden können; vielmehr werden sie in eine gemeinsame, verbreiterte Bande zusammenfließen. In der Tat zeigen Kohlenwasserstoffe von dissymmetrischer Lagerung der $C = C$- oder $C \equiv C$-Gruppe oberhalb von λ 185 $\mu\mu$ nur zwei verbreiterte Banden. Für den gegenwärtigen Stand der Forschung genügt es daher und kann es kein Mißverständnis geben, wenn in der symmetrisch oder dissymmetrisch gelagerten $C - C$-, $C = C$- oder $C \equiv C$-Gruppe die zwei, vier oder sechs Kohlenstoffvalenzen als angenähert gleich gebunden betrachtet und die für eine Gruppe beobachteten Absorptionsbanden einer jeden der zwei, vier oder sechs Kohlenstoffvalenzen zugeordnet werden.

Beobachtet man für einen Kohlenwasserstoff, der eine $C = C$- oder $C \equiv C$-Gruppe oder mehrere derartige, aber gleichartig gelagerte Gruppen enthält, eine Absorptionsbande oberhalb λ 185 $\mu\mu$, so kann über die Zuordnung derselben zu einer einzelnen Kohlenstoffvalenz nach den vorstehenden Darlegungen kein Zweifel mehr bestehen, soweit ihre spektrale Lage in Betracht kommt. Der Genauigkeit und Vollständigkeit halber ist indes noch ein Wort zu verlieren über die Intensität einer Absorptionsbande für den Fall, daß diese auf die einzelne Valenz bezogen werden soll. Enthält ein Kohlenwasserstoffmolekül mehrere angenähert gleichartig gelagerte Kohlenstoffvalenzen, so trägt in einem Aggregat dieses Kohlenwasserstoffs längs einer bestimmten Schichtdicke eine jede einzelne Kohlenstoffvalenz zur Absorption bei; die Intensität der beobachteten Absorptionsbande

des Aggregats wird sich unter sonst gleichen Umständen (gleiche spez. Molekülzahl und gleiche Schichtdicke) um so größer ergeben, je größer die Zahl der absorbierenden gleichartigen Valenzen im einzelnen Molekül ist. So wird Diallyldampf von bestimmtem Druck und bestimmter Schichtdicke in einer Bande der Kohlenstoffvalenz in der $C=C$-Gruppe etwa doppelt so intensiv absorbieren als Trimethyläthylendampf von gleichem Druck und gleicher Schichtdicke. Indes darf man die Intensität der Absorption der Aggregate verschiedener Verbindungen von gleicher spez. Molekülzahl und gleicher Schichtdicke nicht einfach proportional der Zahl der im Molekül enthaltenen gleichartigen absorbierenden Valenzen setzen. Denn es ist zu erwarten, daß die gleichartigen in demselben Molekül vorkommenden Valenzen sich in der Stärke ihrer Absorption wechselseitig beeinflussen, da sie durch den individuellen Zusammenhang des Moleküls in relativ zueinander geordnete Lagen und in mehr oder minder starke wechselseitige Nähewirkung gebracht sind. Die Intensität einer Absorptionsbande ist demnach wahrscheinlich ebenso wie ihre spektrale Lage beeinflußt durch die Konstitution eines Moleküls. Die Erfahrung bestätigt diese Vermutung vollauf; an einzelnen Beispielen wird dies unten gezeigt werden; es sei aber bereits hier auf die prinzipielle Seite dieser Erscheinung hingewiesen.

§ 2. **Weitere Probleme.** — Wie Landolt, Brühl, Auwers Eisenlohr und zahlreiche andere Autoren gezeigt haben, lassen sich organische Verbindungen oder gewisse Gruppen oder auch die relative Lage von Gruppen in ihnen in der Weise charakterisieren, daß die Molrefraktion [1]) einer Substanz mit einer additiv aus den Refraktionsäquivalenten berechneten Molrefraktion verglichen wird. Diese Art optischer Charakteristik der Konstitution von Molekülen ist bis in viele Einzelheiten ausgearbeitet und in besonders ausgedehntem Maße auf Kohlenwasserstoffe angewendet worden. Nun gab es kürzlich eine Diskussion [2]) zwischen A. Hantzsch und K. Auwers über die relativen Vorzüge und Nachteile der Refraktions- und der Absorptionsmethode zur optischen Charakteristik der Konstitution. Hierbei wies Auwers mit Recht darauf hin, daß die Absorptionsmethode bis jetzt

1) Zusammenfassender Bericht: F. Eisenlohr, Molekularrefraktion und -dispersion als Hilfsmethode des organischen Chemikers. Dieses Jahrbuch **9**, 315, 1912.

2) A. Hantzsch, Ber. d. D. Chem. Ges. **43**, 3049, 1910; **45**, 553, 559, 1742, 1912; K. Auwers, Ber. d. D. Chem. Ges. **44**, 3525, 1911; **45**, 963, 1912.

noch gar nicht oder nur sehr wenig auf nichtaromatische Kohlenwasserstoffe angewandt worden sei, und bezeichnete es im Interesse eines Vergleichs der Leistungsfähigkeiten der zwei Methoden als wünschenswert, daß über die ultraviolette Absorption von Kohlenwasserstoffen mehr Beobachtungsmaterial beigebracht werde. Nun besteht in der Tat ein methodisches Interesse an der Antwort auf die Frage, ob die Absorptionsmethode gewisse Eigenheiten der Konstitution, z. B. die Konjugation von Doppelbindungen, mit derselben Schärfe und Zuverlässigkeit, wie die Refraktionsmethode erkennen läßt. Aber über diesem methodischen Interesse steht zunächst die prinzipielle Frage, ob zwischen den Grundgedanken der zwei Methoden ein Zusammenhang besteht, ob nicht vielleicht die zwei Methoden auf dasselbe Prinzip hinauslaufen. Eine rein theoretische Antwort auf diese Frage wäre sicher unbefriedigend; vielmehr war zu wünschen, daß aus den Beobachtungen heraus die Beziehungen zwischen den zwei Methoden sich lesen lassen und die verlangte Antwort experimentell begründet werde. Somit war ein neuer Anlaß gegeben, über die ultraviolette Absorption einer Reihe typischer Kohlenwasserstoffe Beobachtungsmaterial beizubringen. An anderer Stelle wird der eine von uns (Stark) auf Grund der vorliegenden Untersuchung den Zusammenhang zwischen Absorption, Refraktion und chemischer Konstitution eingehend beleuchten.

Endlich gibt es noch eine Frage von prinzipieller Bedeutung, welche zu Untersuchungen von der vorliegenden Art anspornen kann. Es ist dies die optische Seite des Benzolproblems. Man kann nämlich erst die Äthylenbindung in aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch Aufsuchung ihrer ultravioletten Absorptionsbanden charakterisieren; diese kann man dann mit den ultravioletten Absorptionsbanden des Benzols und der Hydrobenzole in demselben spektralen Gebiete vergleichen und versuchen, hieraus einen Schluß auf das Vorkommen von ungesättigten Bindungen im Benzol und ihren dynamischen Zustand im Vergleich mit demjenigen der Äthylenbindung in aliphatischen oder hydroaromatischen Verbindungen zu ziehen. Diese Fragestellung veranlaßte den einen von uns, die in der weiter unten folgenden Abhandlung mitgeteilten Untersuchungen über Benzol und Hydrobenzole gemeinsam mit Herrn P. Levy (Aachen) anzustellen. Die theoretische Diskussion derselben wird an anderer Stelle gegeben werden.

§ 3. **Methode der Verdünnung der untersuchten absorbierenden Substanzen.** — Es wird mit Recht als ein Vorteil der Absorptions- gegenüber der Refraktionsmethode bezeichnet, daß sie auch die Untersuchung einer Substanz in Lösung zuläßt. Doch darf man

diesen Vorteil auch nicht überschätzen. Er hört nämlich für den Teil des Spektrums auf, für welchen die Absorption des Lösungsmittels sich bemerkbar macht. Da dieser Punkt nicht immer genügend beachtet worden ist, so sei er kurz besprochen. Wasser ist bei 10 mm Schichtdicke noch ziemlich gut bis λ 230 $\mu\mu$ durchlässig, ebenso Äthylalkohol und auch noch n-Hexan. Für kleinere Wellenlängen macht sich indes die Absorption dieser Lösungsmittel bei 10 mm Schichtdicke schon bemerkbar und geht man zu größeren Schichtdicken über, so ist die Absorption dieser Lösungsmittel[1]) nicht einmal mehr bei λ 250 $\mu\mu$ zu vernachlässigen. Hierauf muß man dann besonders achten, wenn man, wie es zumeist englische Autoren gemacht haben, die Absorptionsbanden einer gelösten Substanz von bestimmter Konzentration durch Variation der Schichtdicke aufsucht. Hierbei kann es nämlich vorkommen, daß bei größeren Schichtdicken die Absorption des Lösungsmittels hereinspielt und eine gegen die Wirklichkeit größere Absorption der gelösten Substanz vortäuscht. Macht man z. B. bei einer bestimmten Konzentration für eine Reihe von kleinen Schichtdicken Absorptionsaufnahmen, darauf bei einer kleineren Konzentration für eine Reihe größerer Schichtdicken und rechnet dann mit Hilfe des Beerschen Absorptionsgesetzes die zweite Reihe von Schichtdicken um in Schichtdicken der ersten Konzentration, so erhält man wegen der hereinspielenden Absorption des Lösungsmittels zu kleine Schichtdicken; und es schließt sich infolgedessen die Absorptionsgrenzkurve für die kleinere Konzentration nicht an die Kurve für die größere Konzentration an, sondern erscheint nach größeren Wellenlängen verschoben, so daß scheinbar das Beersche Gesetz nicht gilt.

Aus dem vorstehenden Grunde ist die Methode der Variation der Konzentration bei konstanter Schichtdicke zwecks Aufsuchung der Absorptionskurven einer gelösten Substanz der Methode der Variation der Schichtdichte bei konstanter Konzentration vorzuziehen, und an anderer Stelle wird der eine von uns (Stark) einen Apparat beschreiben, der ohne Kittungen ist und bequem und rasch die Konzentration zu variieren gestattet. Doch hierauf sei nur im Vorbeigehen hingewiesen, um einen Fingerzeig für die Beurteilung früherer Untersuchungen der Absorption von gelösten Kohlenwasserstoffen unterhalb λ 250 $\mu\mu$ zu geben. Für die vorliegenden Beobachtungen schied die Methode der Konzentrationsänderung durch Verdünnung einer Lösung

1) J. Bielecki und V. Henri, C. R. 155, 456, 1912, finden für den molekularen Absorptionsindex des Äthylalkohols bei λ 255 $\mu\mu$ den Wert 0,005, bei λ 240 $\mu\mu$ den Wert 0,013, bei λ 208 $\mu\mu$ den Wert 0,08.

oder gar der Variation der Schichtdicke von vornherein aus. Denn sie sollten ja unterhalb λ 230 $\mu\mu$ bis λ 185 $\mu\mu$ ausgedehnt werden. Und für dieses spektrale Gebiet gibt es kein Lösungsmittel, das nicht merklich absorbierte. Unter diesen Umständen lag es nahe, auf jedes Lösungsmittel zu verzichten, die Substanzen nicht in gelöst-flüssigem, sondern im gasförmigen Zustand zu untersuchen und die Konzentration oder die spez. Molekülzahl (Zahl in der Volumeneinheit) durch Änderung ihres Gasdruckes bei konstanter Schichtdicke zu variieren.

Vorausgesetzt, daß eine Substanz in reinem Zustand bei Zimmertemperatur einen gesättigten Dampfdruck größer als 1 mm *Hg* besitzt, läßt sich der Druck des absorbierenden Dampfes leicht in folgender Weise bequem beliebig erniedrigen und leicht messen. Man läßt zunächst so viel Dampf der Substanz aus einem Vorratsbehälter in das evakuierte Absorptionsgefäß treten oder pumpt aus diesem bei geschlossenem Vorratsgefäß so viel Dampf fort, bis dessen Druck den Wert π_1, z. B. 10 oder 20 mm hat; diesen liest man an einem mit dem Absorptionsgefäß verbundenen Manometer ab. Dann läßt man durch ein mit Hahn versehenes Ansatzrohr so viel Wasserstoff langsam einströmen, bis der Gesamtdruck im Absorptionsgefäß von π_1 auf $p_1 = \pi_1 + h_1$ gestiegen ist. Es beträgt dann der Teildruck des absorbierenden Dampfes immer noch π_1 wie zuvor und wartet man 10—20 Minuten, bis Dampf und Wasserstoff sich gehörig infolge wechselseitiger Diffusion durchmischt haben, so erhält man unter sonst gleichen Umständen für das Gemisch vom Teildruck π_1 dasselbe Spektrogramm wie für den reinen Dampf vom Druck π_1 ohne Wasserstoff. Hiervon, daß nämlich die ultraviolette Absorption eines Dampfes durch beigemischten Wasserstoff nicht in merkbarer Weise beeinflußt wird, haben wir uns durch wiederholte Aufnahmen überzeugt; Wasserstoff selbst absorbiert ja ebenfalls oberhalb λ 180 $\mu\mu$, wie bekannt ist, auch nicht andeutungsweise.

Will man nun, nachdem dies geschehen ist, den Teildruck des absorbierenden Dampfes von π_1 auf $\pi_2 = \frac{1}{n}\pi_1$ erniedrigen, so pumpt man so viel Dampf-Wasserstoff-Gemisch ab, bis am Manometer der Gesamtdruck von p_1 auf p_2 gesunken ist. p_2 wird so gewählt, daß $\frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{n}$ ist; es ist also $\pi_2 = \frac{p_2}{p_1}\pi_1$. p_2 muß natürlich noch genau am Manometer abgelesen werden können. Indem man den Gesamtdruck von p_2 weiter auf p_3 durch Abpumpen erniedrigt, verkleinert man in demselben Verhältnis

den Teildruck des Dampfes von π_2 auf $\pi_3 = \frac{p_3}{p_2}\pi_2 = \frac{p_3}{p_1}\pi_1$. Läßt sich eine weitere Druckerniedrigung nicht mehr genau am Manometer ablesen, so erhöht man durch Einlassen von Wasserstoff den Gesamtdruck auf p_1' und wartet, bis im Absorptionsgefäß vollständige Durchmischung sich hergestellt hat. Es ist hierbei der Teildruck π_3 des Dampfes unverändert geblieben. Erniedrigt man hierauf durch Abpumpen den Gesamtdruck von p_1' auf p_4, so sinkt der Teildruck des Dampfes von π_3 auf $\pi_4 = \frac{p_4}{p_1'}\pi_3$. Indem man in dieser Weise fortfährt, abpumpt und, wenn

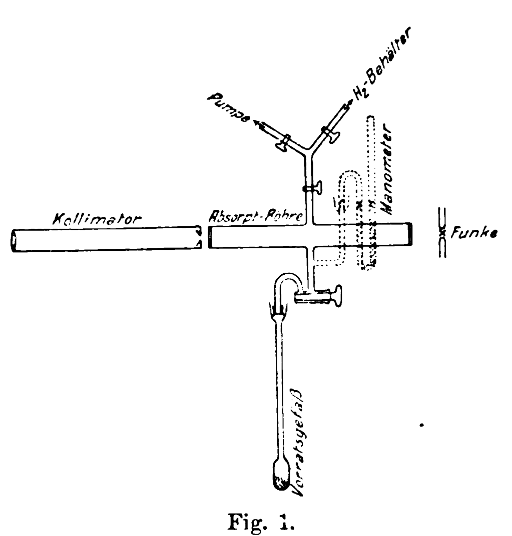


Fig. 1.

nötig, wieder neuen Wasserstoff einläßt, kann man beliebig kleine Teildrucke des Dampfes herstellen und die Druckmessung immer an einer mm-Skala vornehmen; die Reihe der aufeinanderfolgenden Teildrucke ist π_1, $\pi_2 = \frac{p_2}{p_1}\pi_1$, $\pi_3 = \frac{p_3}{p_2}\pi_2 = \frac{p_2}{p_1}\cdot\frac{p_3}{p_2}\pi_1$, $\pi_4 = \frac{p_4}{p_1'}\pi_3 = \frac{p_2}{p_1}\frac{p_3}{p_2}\frac{p_4}{p_1'}\pi_1$, $\pi_5 = \frac{p_5}{p_4}\pi_4 = \frac{p_2\,p_3\,p_4\,p_5}{p_1\,p_2\,p_1'\,p_4}\pi_1$ usw.

Das Prinzip der vorstehenden Methode wurde von uns in dem in Fig. 1 schematisch dargestellten Apparat verwirklicht. Als Absorptionsgefäß diente eine 20 cm lange, 2 cm weite Glasröhre, sie war an ihren Enden mit Quarzplatten verschlossen; von dem in der Achse der Röhre liegenden Funken durchlief dessen Licht die Röhre axial und trat dann in das mit dieser koaxial aufgestellte Kollimatorrohr des Spektrographen. In

der Mitte der Röhre war nach unten ein engeres 5 cm langes Rohr angesetzt, an diesem saß horizontal ein Hahn mit Quecksilberdichtung, an diesem ein nach unten gebogenes Rohr, das in einem Schliff ausmündete. An diesen wurde unter Quecksilberdichtung das unten erweiterte 4 cm lange, 1,5 cm weite Vorratsgefäß, das die zu untersuchende Substanz enthielt, angesetzt. Dieses war deswegen an einem 30 cm langen Rohr angebracht, damit es in eine niedrig temperierte Dewarflasche getaucht werden konnte, für den Fall, daß die Substanz bei Zimmertemperatur einen Dampfdruck größer als die Atmosphäre besaß; dies traf z. B. bei Isobutylen zu. Nach oben war an die Absorptionsröhre ein engeres Rohr angesetzt, dies enthielt zunächst einen gefetteten Hahn, gabelte sich dann in zwei je einen Hahn enthaltende Rohre, von denen das eine zur Pumpe, das andere zu einem Wasserstoffbehälter führte.

Die Reihe der aufeinander folgenden Maßnahmen war folgende. Zuerst wurde sowohl das Vorrats- wie das Absorptionsgefäß durch Spülung mit Alkohol und Äther oder auch durch längeres Spülen mit Luft gereinigt, dann das Vorratsgefäß ohne die Substanz an das Absorptionsgefäß gesetzt und eine Aufnahme von dem Funkenspektrum gemacht, um festzustellen, daß kein verunreinigender absorbierender Dampf in dem Gefäß sich befand. War die Aufnahme in dieser Hinsicht zufriedenstellend, so wurde die zu untersuchende Substanz in das Vorratsgefäß gebracht, dieses in Verbindung mit dem Absorptionsgefäß gebracht und abgepumpt, bis der Sättigungsdruck des Substanzdampfes erreicht war. War dieser größer als 5 mm, so spülte der Dampf die letzten Luftreste vor sich her in die Pumpe und sein Teildruck wurde gleich dem Gesamtdruck. War indes der Sättigungsdruck kleiner als 5 mm, so ergab sich daraus eine Schwierigkeit, daß die verwendete Stiefelölluftpumpe nur bis 4 mm den Druck herabsetzte. Es wurde in diesem Falle zunächst nur bis 4 mm abgepumpt, dann Wasserstoff bis zu etwa 250 mm Druck eingelassen, wieder bis 4 mm abgepumpt und dies ein paarmal wiederholt. Auf diese Weise wurde der letzte Rest der Luft aus dem Apparat entfernt und somit die Möglichkeit ausgeschlossen, daß der Dampf der Substanz während der Untersuchung in chemische Reaktion mit dem Luftsauerstoff trat. Aber es blieb in diesem zweiten Fall der Ausgangsdruck π_1 des Dampfes unbestimmt oder es konnte nur seine Größenordnung geschätzt werden; dies ist im folgenden bei den einzelnen Substanzen ausdrücklich vermerkt.

Nach dieser Vorbereitung wurde der Hahn zwischen Absorptions- und Vorratsgefäß geschlossen und mit den Aufnahmen begonnen. Zu-

nächst wurde erst für den höchsten Druck, also für den Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur, eine Aufnahme vom Funkenspektrum durch den absorbierenden Dampf hindurch gemacht. War dieser Druck größer als 10 mm (erster Fall), so konnte er zunächst durch Abpumpen des reinen Dampfes erniedrigt und eine Reihe von weiteren Aufnahmen gemacht werden. Hatte er so schließlich ungefähr den Wert von 10 mm erreicht oder war er von vornherein kleiner (zweiter Fall), so begann die Verdünnung mit Wasserstoff in der oben beschriebenen Weise. Es wurde Wasserstoff bis zum Druck p_1 eingelassen und der Teildruck des Dampfes nach erfolgter Durchmischung von π_1 durch Abpumpen auf $\pi_2 = \frac{p_2}{p_1} \pi_1$ gebracht. Dann wurde eine Aufnahme gemacht, dann wieder verdünnt usw.

Da gewisse Substanzen, selbst bei sehr kleinen Dampfdrucken noch eine merkbare Absorption ausüben, so ergibt sich für das vorstehende Verfahren die Forderung, mit peinlicher Sorgfalt auf die Ausschließung störender Dämpfe im Absorptionsgefäß zu achten. Bei stark absorbierenden Substanzen, wie z. B. bei Dimethylfulven, genügt es nicht, das Absorptionsgefäß längere Zeit mit Luft zu spülen, da muß der ganze Apparat, einschließlich das Manometer und die Hähne, auseinander genommen und sorgfältig gereinigt werden. Besonders wichtig ist weiter folgende Vorsichtsmaßregel. Die aus dem Absorptionsgefäß in die Pumpe tretenden Dämpfe verunreinigen das Pumpenöl, indem sie gelöst oder emulsioniert werden; das verunreinigte Öl gibt dann an den auszupumpenden Raum störende Dämpfe ab, wenn dieser mit ihm einige Zeit in Berührung gelassen oder bis zu dem Dampfdruck über dem Öl ausgepumpt wird. Man darf daher den Hahn zwischen Absorptionsgefäß und Pumpe nur so lange für kurze Zeit offen lassen, als man am Sinken des Manometers ein Strömen von Gas aus dem Absorptionsgefäß nach der Pumpe feststellen kann; und man darf diesen Hahn nur dann öffnen, wenn einerseits der Druck im Absorptionsgefäß größer als 4 mm ist, andererseits der Pumpenraum auf niedrigsten Druck gebracht ist und der hochgezogene Pumpenkolben stillsteht. Endlich hat man auch folgendes zu beachten. Geht man von dem gesättigten Dampfdruck durch Abpumpen zu einem niedrigeren Druck über, so soll man den Dampfdruck durch den nur wenig geöffneten Hahn nur langsam nach der Pumpe strömen lassen; bei rascher und großer Druckerniedrigung tritt sonst infolge der Abkühlung durch die adiabatische Expansion eine teilweise Kondensation des Dampfes im Absorptionsgefäß ein; auf diese folgt später nach Schließen des

Hahnes die Verdampfung der kondensierten Substanz, so daß sich in Wirklichkeit ein größerer Teildruck des Dampfes einstellt, als der oben angegebenen Rechnung entspricht.

Wer dieser Art von physikalischer Technik ferner steht, mag beim Lesen der vorstehenden Methode den Eindruck erhalten, daß sie umständlich und unzuverlässig sei. Dem ist aber in Wirklichkeit nicht so; sowie man einmal auf die zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln aufmerksam gemacht ist und die nötigen Griffe ein paarmal ausgeführt hat, handhabt sich das angegebene Verfahren sicher und rasch.

§ 4. Spektrographische Methode. — Zur Untersuchung ultravioletter Absorptionsspektra organischer Verbindungen sind bis jetzt meist Quarzspektrographen angewendet worden. Insofern sich derartige Untersuchungen auf das Gebiet oberhalb λ 230 $\mu\mu$ beschränken, reicht für sie ein Quarzspektrograph aus. Im Gebiete λ 230—185 $\mu\mu$ ist ein Quarzspektrograph zwar noch anwendbar, aber nur mit Unbequemlichkeit. Da in diesem Gebiet die Dispersion des Quarzes sehr rasch anwächst, so kann man es aus zwei Gründen nicht gleichzeitig mit dem Gebiet oberhalb λ 230 $\mu\mu$ photographieren. Erstens ist nämlich die Brennweite der Quarzobjektive unterhalb λ 250 $\mu\mu$ so sehr viel kleiner als oberhalb λ 250 $\mu\mu$, daß man das ultraviolette Spektrum nicht in seiner ganzen Ausdehnung von λ 400—185 $\mu\mu$ für dieselbe Einstellung scharf erhält; man muß also für die Gebiete λ 400—250 $\mu\mu$ und λ 250—185 $\mu\mu$ mit verschiedenen Stellungen der Objektive oder der Kassette arbeiten. Zweitens wird bei Einbeziehung des Gebiets λ 230—185 $\mu\mu$ das Winkelfeld der dispergierten Wellenlängen so groß, daß für eine Minimumstellung für λ 300 $\mu\mu$ die Austrittspupille des Quarzprismas einen großen Teil des Lichtbündels zwischen λ 230 und 185 $\mu\mu$ nicht mehr faßt; aus diesem Grunde muß man im Interesse der Intensität bei dem Übergang zu diesem ultravioletten Gebiet auch die Prismenstellung ändern. Das sind aber für das dauernde Arbeiten in beiden ultravioletten Gebieten solche Unbequemlichkeiten, daß man sich gezwungen sieht, nach einem Ersatz für den Quarzspektrographen umzuschauen. Einen solchen bietet der Flußspatspektrograph. Seine Dispersion ist zwar kleiner als diejenige des Quarzspektrographen, sie reicht indes für die Zwecke des Chemikers im Ultraviolett vollkommen aus, und gerade weil sie kleiner ist, bietet sie die Möglichkeit, mit einer und derselben Stellung der Objektive und des Prismas das ganze Spektrum von λ 500—185 $\mu\mu$ in allen Teilen intensiv und scharf zu erhalten.

Der von uns verwendete Flußspatspektrograph ist derselbe, den

Herr Gelbke[1]) bei seiner Untersuchung über die Absorptionsbanden der Karbonylgruppe verwendete. Er ist nach den Angaben von Stark und Steubing in der Werkstätte[2]) des Aachener Physikalischen Instituts gebaut, besitzt ein Flußspatprisma von 60° und 3 cm Höhe, Objektive von 2 cm linearer Öffnung und 20 cm Brennweite für gelbes Licht. Das von ihm gezeichnete Spektrum ist auf der Platte zwischen λ 600 und 180 $\mu\mu$ 41 mm lang; in Fig. 2 ist seine Dispersionskurve dargestellt.

Gewöhnliche Trockenplatten sind für das Spektrum unterhalb λ 220 $\mu\mu$ recht unempfindlich. Zwar liefert auf ihnen unser Spektro-

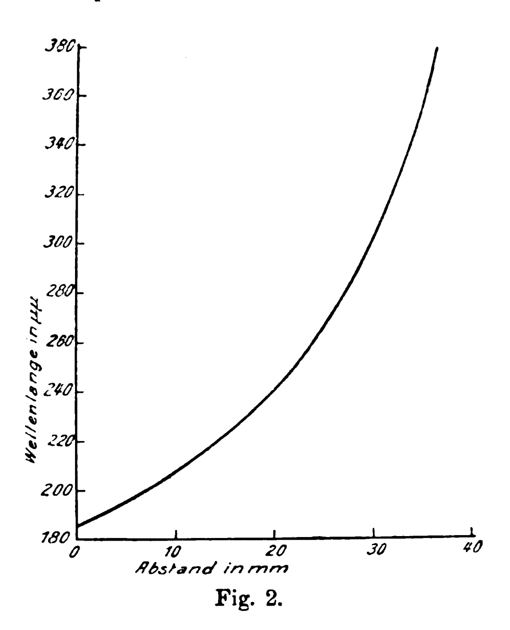


Fig. 2.

graph wegen seiner großen Lichtstärke auch noch in diesem Gebiete Eindrücke, indes ist dann das Spektrum oberhalb λ 220 $\mu\mu$ infolge der sehr viel größeren Empfindlichkeit unbrauchbar überlichtet. Aus diesem Grund verwendeten wir bei unseren Untersuchungen Schumann-Platten[3]), welche der eine von uns (Steubing) selbst hergestellt hatte.

1) M. Gelbke, Dissertation, Aachen 1912; dieses Jahrb. **10**, **1**, 1913.

2) Der Mechaniker Feldhausen des Physik. Instituts in Aachen liefert auf Bestellung den Spektrographen.

3) Es ist zu erwarten, daß sich Fabriken finden werden, welche die Schumann-Platte herstellen und in den Handel bringen.

Diese sind einerseits im Gebiet λ 220—180 $\mu\mu$ sehr viel empfindlicher als die gewöhnlichen Trockenplatten, andererseits im Blau weniger empfindlich und besitzen darum von λ 450—180 $\mu\mu$ eine ziemlich gleichmäßige Empfindlichkeit. Wegen ihrer geringen Empfindlichkeit im Gelb bieten sie zudem den Vorteil, daß sie bei gelbem Licht bearbeitet werden können. Wir entwickelten die Schumann-Platten mit Glyzin.

Als Lichtquelle verwendeten wir den kondensierten Funken zwischen einer Elektrode aus Platin und einer Elektrode aus einer Legierung von Eisen und Wolfram. Wie wir nämlich durch die Untersuchung einer Reihe von Metallen fanden, sind jene besonders linienreich in dem untersuchten spektralen Gebiete. An den Polen der Funkenstrecke lagen vier große parallel geschaltete Leidener Flaschen, diese wurden von einem mit Rotax-Unterbrecher betriebenen Induktorium für große sekundäre Stromstärke aufgeladen. Die Expositionszeit betrug für jede Aufnahme 20 Sekunden.

Über die Ausmessung unserer Spektrogramme und die graphische Darstellung der Messungen gilt dasselbe, was Herr Gelbke in seiner mehrfach erwähnten Dissertation auf Veranlassung des einen von uns schrieb. Damit indes der Fernerstehende die Genauigkeit unserer und anderer spektrographischer Angaben nicht überschätzt, ist es notwendig, hier noch einige Worte über die quantitative Seite der spektrographisch arbeitenden Absorptionsmethode anzufügen.

Erstens unterliegt die Wahl des Grenzpunktes auf der Wellenlängenskala zwischen dem durchgelassenen und dem absorbierten Teil des Spektrums einer gewissen Willkür; denn der Übergang zwischen den beiden Teilen erfolgt im allgemeinen nicht unvermittelt, sondern allmählich. Wir haben den Grenzpunkt immer auf eine Spektrallinie im Übergangsgebiet gelegt, welche verglichen mit einer durch Absorption nicht geschwächten Aufnahme etwa nur die halbe Schwärzung zeigte. Wollte man in diesem Punkte streng quantitativ sein, so müßte man die Schwärzungen nach einer nicht ganz einfachen Methode[1]) in Intensitäten umrechnen und festsetzen, daß der Grenzpunkt auf eine solche Wellenlänge gelegt wird, für welche der Absorptionsindex einen ganz bestimmten Wert hat.

Ein weiteres Element der Unsicherheit kommt in die Ermittlung der Absorptionsgrenzkurven durch den Umstand herein, daß es sehr schwer hält, die Intensität der Lichtquelle von Aufnahme zu Aufnahme konstant zu halten; sie veränderte sich in unseren Beobachtungen da-

1) Vergl. J. Stark, Ann. d. Phys. 35, 461, 1911.

durch etwas, daß die Elektroden sich abnützten und von Zeit zu Zeit einander wieder etwas genähert werden mußten. Indes ist diese Fehlerquelle in unseren Versuchen nicht groß gewesen, wohl aber dürfte sie beim Arbeiten mit dem unstet brennenden Eisenlichtbogen von erheblichem Einfluß sein. Mit wachsender Belichtung (Intensität $\times$ Zeit) rückt nämlich der Grenzpunkt nach dem absorbierten Teil des Spektrums vor und weicht mit abnehmender Belichtung zurück.

Aus diesem Grunde besitzen die von uns und anderen mitgeteilten Absorptionsgrenzkurven keinen quantitativen, sondern nur einen relativqualitativen Charakter. Die einzelne Ordinate der Kurve, mag sie Schichtdicke, Konzentration oder Druck der absorbierenden Substanz bedeuten, ist relativ zu der Ordinate für eine andere Wellenlänge im allgemeinen wenig genau; sie mag nach unseren Schätzungen in unseren Kurven bis zu 50 Proz. fehlerhaft sein. Quantitativ kann dagegen die spektrale Lage der Stelle stärkster Absorption oder des Kopfes einer Absorptionsbande angegeben werden, ihre Wellenlänge ist in unserer Kurve jedenfalls bis auf $\pm$ 5 $\mu\mu$ genau. Aus diesem Grunde ist gerade auf die Auffindung der Köpfe von Absorptionsbanden großer Wert zu legen.

Nun mag wohl mancher Leser durch das vorstehende Eingeständnis des Mangels an quantitativem Charakter der spektrographischen Methode überrascht und geneigt sein, ihr überhaupt wissenschaftlichen Wert abzusprechen. Aber dies wäre viel zu weit gegangen und würde eine Verkennung der wissenschaftlichen Methodik bedeuten. Trotz ihres qualitativen Charakters bei dem heutigen Stand ihrer Durchbildung gestattet nämlich die spektrographische Methode verschiedene Moleküle oder Bindungen in ihnen durch die Form und Tiefe ihrer Absorptionsbanden und durch die Wellenlängen von deren Köpfen optisch zu beschreiben und aus dem Vergleich ihrer Banden wichtige Schlüsse über den Zustand der den Banden zugeordneten Bindungen zu ziehen. Ja es ist gut, daß der spektrographischen Methode von heute die leichten Füße noch nicht mit dem Bleigewicht der Präzisionsmessung beschwert sind und nicht in den Wirrwar der durch diese bloßgelegten Fäden von zahlreichen Einzelheiten verwickelt werden. So ist sie gezwungen, sich zunächst an die gröberen, aber prinzipiellen Züge der optischen Bilder der chemischen Valenzen zu halten. Ihre Ungenauigkeit ist wissenschaftlich so lange unschädlich, als man sich bei der Diskussion ihrer Resultate der Grenzen ihrer Genauigkeit bewußt bleibt und von ihr nicht mehr verlangt, als sie wenigstens bei ihrer heutigen Ausbildung zu leisten vermag. So ist sie bis jetzt ungeeignet, aus der Lage der

Absorptionskurven einer Substanz deren Reinheit auch nur bis 20 Proz. quantitativ anzugeben. Nach dieser mehr praktischen Seite kommt sie für den Chemiker vorderhand nur in zweierlei Hinsicht in Betracht. Erstens kann sie in gewissen Fällen entscheiden, ob eine in einem gewissen spektralen Gebiete nicht absorbierende Substanz durch eine in diesem Gebiete absorbierende Substanz verunreinigt ist, z. B. ein gesättigter Kohlenwasserstoff durch einen ungesättigten. Zweitens mag sie noch weiter, wie sie es bereits getan hat, in vielen Fällen dazu dienen, die Konstitution eines Moleküls an dem Orte einer in ihm vorkommenden Bindung nach dem Prinzip zu ermitteln, daß sich die Absorptionsbande einer in einer Vergleichssubstanz sicher festgestellten Bindung bei dem zu untersuchenden Molekül wiederfinden muß, wenn in diesem dieselbe, aber zunächst noch fragliche Bindung vorkommt.

Da es sich in der vorliegenden Untersuchung nur um den Vergleich der Absorptionsbanden verschiedener Substanzen in Dampfform für dieselbe Schichtdicke handelt, so haben wir in den nachstehenden Absorptionsgrenzkurven darauf verzichtet, als Ordinate die spez. Molekülzahl für 1 cm Schichtdicke einzutragen, sie ist vielmehr in mm Druck Quecksilbersäule für 20 cm Schichtdicke angegeben.

§ 5. **Die einfache Kohlenstoffbindung (Hexan, Zyklohexan, Camphan).** — Da in allen untersuchten ungesättigten Kohlenwasserstoffen die $C—H$- und die $C—C$-Bindung vorkommen, so galt es zunächst festzustellen, ob diese Bindungen in dem untersuchten spektralen Gebiet Absorptionsbanden besitzen. Die Schwierigkeit dieser Frage lag in der Beschaffung von gesättigten Kohlenwasserstoffen, welche ungesättigte Verbindungen kaum in Spuren enthalten; denn diese weisen, wie sich ergab, schon bei sehr kleinen spez. Molekülzahlen eine merkbare Absorption in dem untersuchten spektralen Gebiet auf. Diese Forderung erfüllte n-Hexan aus Propyljodid, das wir von Kahlbaum (Berlin) bezogen, ferner Camphan, das uns in dankenswerter Weise Herr Geheimrat Prof. Dr. Bredt (Aachen) zur Verfügung stellte, drittens Zyklohexan (Sdpt. 80—81^0 bei 745 mm), das von Kahlbaum bezogen und von Herrn Dr. P. Levy für uns in dankenswerter Weise durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure von Resten ungesättigter Beimischungen gereinigt worden war.

Gesättigter Hexandampf von 90 mm Druck bei Zimmertemperatur läßt bei einer Schichtdicke von 20 cm bis λ 180 $\mu\mu$ das Licht nicht merklich geschwächt durch. Andererseits absorbiert dasselbe Hexan in flüssigem Zustand, also bei sehr viel größerer spez. Molekülzahl, und 1 cm Schichtdicke bei λ 220 $\mu\mu$ bereits merklich. Aus der Vereinigung

dieser zwei Feststellungen folgt, daß die $C—C$- und die $C—H$-Bindung oder die an Kohlenstoff oder an Wasserstoff gebundene Kohlenstoffvalenz im $H_3C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$-Molekül im äußersten Ultraviolett eine Absorptionsbande besitzt, deren Kopf unterhalb λ 180 $\mu\mu$ liegt und deren einer nach längeren Wellen liegender Ast, wenn auch in sehr steilem Verlauf, bis nach λ 230 $\mu\mu$ hereinreicht, sich also bei sehr großer spez. Molekülzahl und Schichtdicke oberhalb λ 185 $\mu\mu$ bemerkbar macht. Da in der Äthylenbindung die Absorptionsbande der Kohlenstoffvalenz ihren Kopf bei λ 180 $\mu\mu$ oder oberhalb dieser Wellenlänge liegen hat, so ist die vorstehende Folgerung offenbar auf die Kohlenstoffvalenz in der $C—C$-Bindung zu beziehen; die Absorptionsbande der Kohlenstoffvalenz in der $C—H$-Bindung mag noch weiter draußen im Ultraviolett den Kopf ihrer Absorptionsbande liegen haben.

Die Übereinstimmung im chemischen Verhalten der $C—C$-Bindungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen oder in den Alkylgruppen, ihre Übereinstimmung im refraktometrischen Verhalten läßt es unzweifelhaft erscheinen, daß dies vorstehende Resultat über die Absorptionsbande der Kohlenstoffvalenz in der C—C-Bindung im *n*-Hexan ganz allgemein für die $C—C$-Bindung in nichtzyklischer Lagerung gilt. Mangels reiner gesättigter nichtzyklischer Kohlenwasserstoffe konnten wir darum darauf verzichten, das obige Resultat noch an weiteren Beispielen zu erweisen.

Dagegen mußte es wünschenswert erscheinen, auch die ultraviolette Absorption der $C—C$-Bindung in zyklischer Lagerung zu untersuchen. Dies geschah an Zyklohexan und Camphan. Der Dampf von Zyklohexan (nachstehende Formel I) weist bei 56 mm Druck für 20 cm Schichtdicke oberhalb λ 185 $\mu\mu$ keine merkbare Absorption auf. Dagegen zeigt Camphan (nachstehende Formel II) bei ungefähr 1 mm Dampfdruck bei Zimmertemperatur für 20 cm Schichtdicke bei λ 185 $\mu\mu$ zwar eine geringe, aber doch deutlich merkbare Absorption. Dar-

CH_2
H_2C CH_2
H_2C CH_2
CH_2

I

Zyklohexan.

$C'''H$
CH_2 CH_2
$CH_3—C''—CH_3$
CH_2 CH_2
C'
CH_3

II

Camphan.

aus ist zu schließen, daß in seinem Molekül eine oder mehrere $C—C$-Bindungen vorkommen, die eine Absorptionsbande besitzen, deren langwelliger Ast in flacherem Verlauf als beim Hexan über λ 185 $\mu\mu$ hereinreicht, deren Kopf darum zwar noch unterhalb λ 180 $\mu\mu$ liegt, aber doch näher an diese Grenze herangeschoben ist, als der Kopf der ultravioletten Absorptionsbande der $C — C$-Bindung in nichtzyklischer Lagerung.

Nun besitzt Camphan gemäß vorstehender Formel zwei gleichzeitig mit drei einfachen Bindungen an Ringen teilnehmende Kohlenstoffatome. Es liegt darum die Annahme nahe, daß die ihm eigentümliche soeben charakterisierte Absorptionsbande in erster Linie der $C'—C''$-Bindung, in zweiter Linie der $C''—C'''$-Bindung zuzuordnen ist.

Gemäß dem Vorstehenden liegt also der Kopf der ultravioletten Absorptionsbande der Kohlenstoffvalenz, wenn sie an einer einfachen Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen in nichtzyklischer Lagerung oder im Hexamethylenring teilnimmt, unterhalb λ 185 $\mu\mu$; doch reicht ihr langwelliger Ast über diese Grenze hinweg in das Gebiet längerer Wellen herein. Die Bande der so gebundenen Kohlenstoffvalenz liegt bei mehrfach zyklischer Bindung und vielleicht auch noch in anderen Fällen, so für die $C—C$-Bindung im Drei- und im Vierring, bei etwas längeren Wellen als die Bande der nichtzyklisch gelagerten $C—C$-Bindung. Mit anderen Worten: die mehrfach zyklische Bindung eines C-Atoms übt nicht immer, aber unter Umständen auf die Bande der Kohlenstoffvalenz in der $C'—C''$-Bindung eine Nähewirkung in dem Sinne aus, daß sie die Bande nach längeren Wellen verschiebt, verglichen mit der Bande der $C—C$-Bindung in nichtzyklischer Lagerung.

§ 6. **Die einzelne Äthylenbindung in nichtzyklischer Lagerung (Isobutylen, Trimethyläthylen, Hexylen, Caprylen).** — Das von uns untersuchte Isobutylen war von Dr. Schuchardt (Görlitz) bezogen; wir bestimmten an ihm den Siedepunkt zu $-3{,}5^0$ bei 735 mm Druck. Die übrigen Olefine[1]) mit einer Äthylenbindung stammten von Kahlbaum (Berlin); sie waren durch folgende Angaben charakterisiert.

„Trimethyläthylen $(CH_3)_2\,C=CH\,(CH_3)$, Sdpt. 36—40^0, ist nicht frei von peroxydartigem Umwandlungsprodukt.

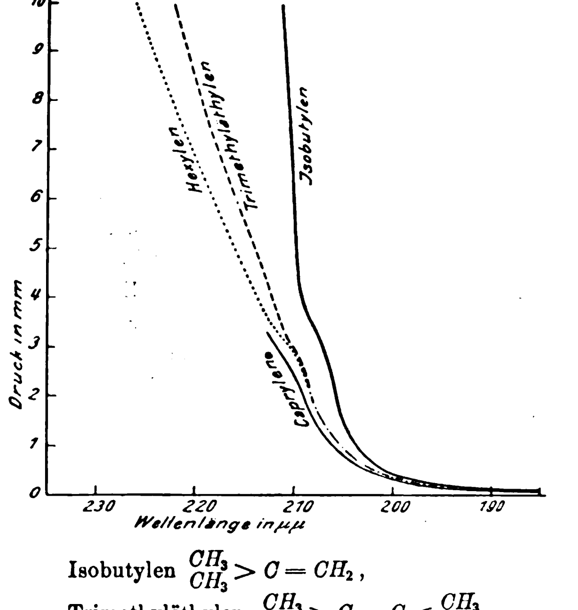
1) Aus Mangel an Zeit mußten wir von einer weiteren Reinigung der gekauften Präparate absehen. Aus dem Umstand, daß der Dampf über den Flüssigkeiten, nicht diese selbst untersucht wurden, und aus der Übereinstimmung der Resultate für die verschiedenen Substanzen ist indes mit Sicherheit zu folgern, daß etwaige Verunreinigungen sich spektralanalytisch nicht bemerkbar machen konnten.

Hexylen $CH_3(CH_2)_2CH=CH-CH_3$, Sdpt. 68—70,5°, enthält eine Spur Halogen.

Caprylen $CH_3(CH_2)_5CH=CH_2$, Sdpt. 122—126°, enthält eine Spur Halogen.

Hexadecylen $CH_3(CH_2)_{13}CH=CH_2$, Sdpt. 266—290° (95 Proz.), ist nicht frei von Cetylalkohol."

In Fig. 3 sind die Absorptionsgrenzkurven von Isobutylen[1]), Trimethyläthylen[2]), Hexylen[3]) und Caprylen[4]) dargestellt. Wie zu



Isobutylen $\frac{CH_3}{CH_3}> C = CH_2$,

Trimethyläthylen $\frac{CH_3}{CH_3}> C = C < \frac{CH_3}{H}$,

Hexylen $CH_3 - CH_2 - CH_2 - HC = C < \frac{CH_3}{H}$,

Caprylen $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - HC = CH_2$.

Fig. 3.

ersehen ist, weisen diese vier Substanzen übereinstimmend im Gebiet von ungefähr λ 210 $\mu\mu$ ab eine intensive Absorptionsbande auf. Aus

1) Absorbiert bei 760 mm Druck und 20 cm Schichtdicke bis λ 230 $\mu\mu$.

2) Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur 205 mm, absorbiert hierbei bis λ 227 $\mu\mu$.

3) Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur 105 mm, absorbiert hierbei bis λ 233 $\mu\mu$.

4) Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur ungefähr 3 mm.

dieser Übereinstimmung dürfen wir schließen, daß wenn die vier Substanzen auch verschiedene Verunreinigungen enthalten haben mochten, diese doch nicht die ihnen gemeinsame Absorptionsbande beeinflußt haben können. Diese ist offenbar der gemeinsamen Äthylenbindung in den vier Substanzen zuzuordnen. Über die Lage des Kopfes dieser intensiven Bande ist folgendes zu bemerken. Er liegt sicher noch unterhalb λ 185 $\mu\mu$; denn bis zu dieser Wellenlänge fällt die Absorptionsgrenzkurve noch ab; aber der Abfall ist ein so langsamer, daß wir nicht viel fehlgehen werden, wenn wir als ungefähre Wellenlänge des Kopfes den Wert λ 180 $\mu\mu$ angeben.

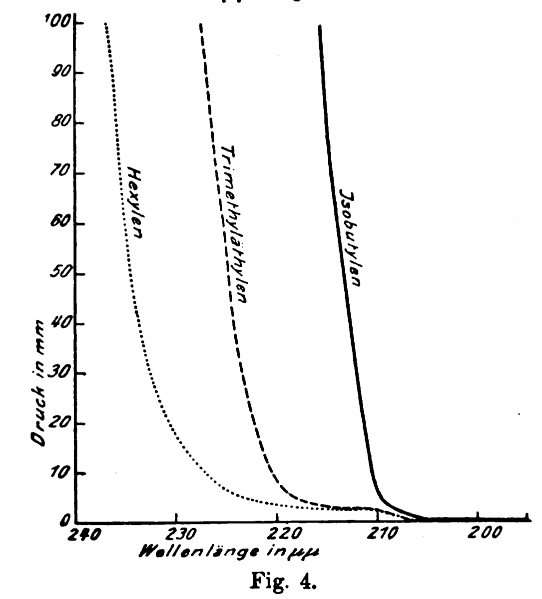


Fig. 4.

Im Gebiet λ 209—206 $\mu\mu$ zeigen die im Maßstab der Fig. 3 gezeichneten Kurven einen Wendepunkt, vor dem ihr Abfall ein langsamerer ist. Dies läßt vermuten, daß vor diesem Punkt eine weniger intensive Absorptionsbande liegt. Eine Zeichnung der Kurven in einem kleineren Maßstab für die Ordinate, wie es in Fig. 4 geschehen ist, läßt diese weitere ultraviolette Absorptionsbande der Äthylenbindung deutlich hervortreten. Sie liegt im Gebiet λ 230—210 $\mu\mu$. Sie sei als erste ultraviolette Bande, die intensivere bei λ 180 $\mu\mu$ liegende als zweite ultraviolette Bande bezeichnet.

Zwischen der ersten und zweiten Bande, also hinter dem Kopf ersterer, tritt kein Maximum der Kurve oder Minimum der Absorption

auf. Der Grund liegt offenbar darin, daß der langwellige Ast der intensiven zweiten Bande in das Gebiet der ersten Bande hineinreicht und die Grenze zwischen ihnen verwischt. Wie man aus dem Vergleich der zwei Figuren 3 und 4 ersieht, ist die Absorption in der zweiten Bande ungefähr zehnmal intensiver als in der ersten Bande.

Es mag vor allem für die erste ultraviolette Bande von Isobutylen, Trimethyläthylen und Hexylen auffallen, daß sie für diese drei Substanzen nicht genau dieselbe spektrale Lage besitzt. Der Grund hierfür ist offenbar in der verschiedenen Nähewirkung der verschiedenen Bindungen in der Nachbarschaft der Äthylenbindung zu suchen; durch sie wird eine Verschiebung und Vertiefung der Bande bewirkt. Der Fall liegt hier genau ebenso wie bei der Nähewirkung benachbarter Gruppen auf die Banden der Carbonylgruppe, ein Fall, der von Gelbke sehr eingehend untersucht wurde.

Hexadecylen besitzt bei Zimmertemperatur einen sehr niedrigen, nicht genau bestimmbaren Sättigungsdruck; es wurde festgestellt, daß sein Dampf hierbei in der Gegend von λ 200—185 $\mu\mu$ Absorption bewirkt.

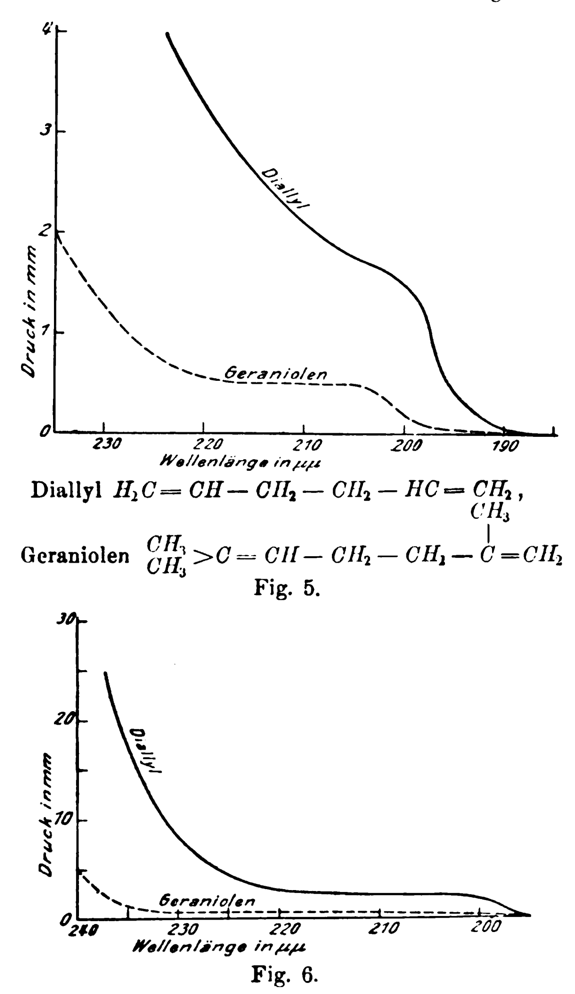
Gemäß dem Vorstehenden besitzt also die Kohlenstoffvalenz der einzelnen nichtzyklisch gelagerten Äthylenbindung zwei ultraviolette Banden, eine intensive bei ungefähr λ 180 $\mu\mu$ und eine weniger intensive zwischen λ 230 und 207 $\mu\mu$; durch die verschiedene Nähewirkung benachbarter Bindungen sind die Banden von Substanz zu Substanz spektral ein wenig verschoben.

§ 7. **Zwei isolierte Äthylenbindungen in gleichartiger nichtzyklischer Lagerung (Diallyl, Geraniolen).** — Nachdem sich bereits bei der einzelnen Äthylenbindung die Nähewirkung benachbarter Bindungen kundgegeben hatte, war die Nähewirkung zweier Äthylenbindungen in nichtzyklischer Lagerung aufeinander zu untersuchen. Diese Fragestellung war auch durch die refraktometrischen Untersuchungen von Auwers und seiner Mitarbeiter über den Unterschied in dem Verhalten isolierter und konjugierter Doppelbindungen nahegelegt.

Das von uns untersuchte Diallyl wurde von dem einen von uns (Enklaar) nach der Methode von Griner (Ann. Chim. Phys. [6], **26**, 323) dargestellt, sein Siedepunkt war 56,8—57,3°, seine Dichte $d_4^{19} = 0{,}6930$. Buff gibt an (Beilstein) Sdpt. 58—59,3°, $d^{17} = 0{,}6872$.

Bei der Darstellung des Geraniolens ging der eine von uns (Enklaar) von Geraniumsäure aus, welche uns in dankenswerter Weise von der Firma Haarmann & Reimer (Holzminden) zur Ver-

fügung gestellt worden war. Sie wurde bei 8 mm Druck destilliert. Nach 5 Fraktionierungen (die letzten drei über metallischem Natrium) wurde ein Geraniolenpräparat vom Siedepunkt 143—144⁰ erhalten, wie ihn Tiemann und Semmler für Geraniolen angaben.



Diallyl $H_2C=CH-CH_2-CH_2-HC=CH_2$,

Geraniolen $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>C=CH-CH_2-CH_2-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}=CH_2$

Fig. 5.

Fig. 6.

In Fig. 5 und 6 sind in zwei verschiedenen Ordinatenmaßstäben die für Diallyl [1]) und Geraniolen [2]) erhaltenen Absorptionsgrenzkurven

1) Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur 151 mm; absorbiert hierbei bis λ 247 $\mu\mu$.

2) Sättigungsdruck ungefähr 7 mm; absorbiert hierbei bis λ 242 $\mu\mu$.

dargestellt. Ein Vergleich der Fig. 5 mit Fig. 3, der Fig. 6 mit Fig. 4 läßt folgendes erkennen. Die Kohlenstoffvalenz der $C=C$-Gruppe gibt sich auch in zwei isolierten Doppelbindungen in nichtzyklischer Lagerung optisch durch zwei ultraviolette Absorptionsbanden kund, die erste liegt im Gebiet λ 230—205 $\mu\mu$, die zweite ungefähr bei λ 180 $\mu\mu$. Dies sind die spektralen Lagen der zwei Banden der einzelnen Äthylenbindung; zwei isolierte Äthylenbindungen üben demnach hinsichtlich der spektralen Lage der Banden ihrer Kohlenstoffvalenzen keine oder nur eine sehr geringe wechselseitige Nähewirkung aus. Es erscheint allerdings die Intensität der Absorption in beiden Banden auf etwa das Doppelte verstärkt, verglichen mit den Banden der einzelnen Äthylenbindung. Dies erklärt sich aber einfach daraus, daß bei gleichem Druck, also bei gleicher spez. Molekülzahl, das Dien doppelt soviel Äthylenbindungen in der Volumeneinheit enthält als das Monen.

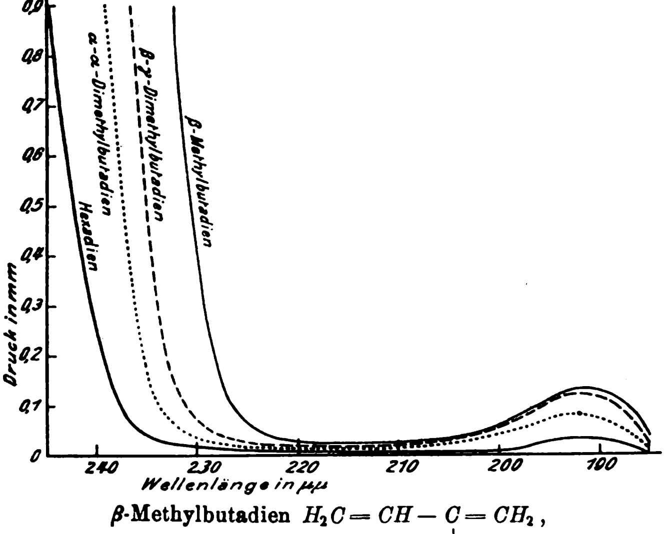
§ 8. **Zwei konjugierte Äthylenbindungen in gleichartiger nichtzyklischer Lagerung (β-Methylbutadien, β-γ-Dimethylbutadien, α-α-Dimethylbutadien, Hexadien).** — Die von uns untersuchten drei Butadiene[1]) wurden uns auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Duisberg von den Elberfelder Farbenfabriken in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Hexadien[2]) wurde von dem einen von uns (Enklaar) nach der von Grignard und Reif angegebenen Methode angefertigt und wiederholt über *Na* und *K* fraktioniert. Sein Siedepunkt bei 750 mm Druck betrug 80,5—81,5°, seine Dichte $d_4^{17}=0{,}7164$, während Reif (Ber. **41**, 2744) angibt Siedepunkt 80—82°, und $d_4^{21}=0{,}7177$.

In Fig. 7 und Fig. 8 sind die für die vier genannten Diene erhaltenen Absorptionsgrenzkurven dargestellt. Es treten wieder die zwei ultravioletten Banden der Äthylenbindung auf; und zwar ist nunmehr die intensive zweite Bande vollständig ausgebildet sichtbar. Wie der Vergleich der Fig. 7 mit den Figuren 5 und 3, ferner der Vergleich der Fig. 8 mit den Figuren 6 und 4 lehrt, üben die zwei Äthylenbindungen in konjugierter Lagerung eine beträchtliche wechselseitige Nähewirkung auf ihre zwei ultravioletten Absorptionsbanden aus,

---

1) β-Methylbutadien absorbiert bei 234 mm gesättigtem Druck (Zimmertemperatur) bis λ 263 $\mu\mu$, in flüssigem Zustand bei 1,2 cm Schichtdicke bis λ 310 $\mu\mu$; β-γ-Dimethylbutadien bei 85 mm gesättigtem Druck bis λ 257 in flüssigem Zustand bis λ 357 $\mu\mu$; α-α-Dimethylbutadien bei 65 mm gesättigtem Druck bis λ 263 $\mu\mu$, in flüssigem Zustand bis λ 357 $\mu\mu$.

2) Gesättigter Druck bei Zimmertemperatur 74 mm; absorbiert bis λ 261 $\mu\mu$.



β-Methylbutadien $H_2C = CH - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2$,

β-γ-Dimethylbutadien $H_2C = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2$,

α-α-Dimethylbutadien $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!> C = CH - HC = CH_2$,

2,4-Hexadien $CH_3 - HC = CH - HC = CH - CH_3$.

Fig. 7.

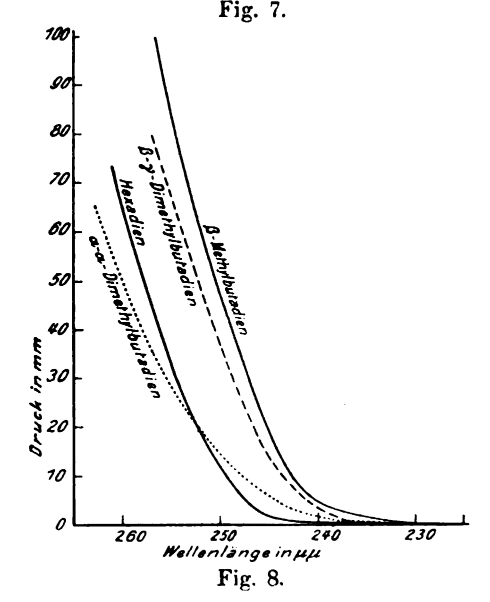


Fig. 8.

sowohl was ihre Lage wie ihre Intensität betrifft. Der Kopf der zweiten Bande erscheint verglichen mit derjenigen der einzelnen Äthylenbindung von ungefähr λ 180 $\mu\mu$ nach λ 212 $\mu\mu$ verschoben, die erste Bande von dem Gebiet λ 230—210 $\mu\mu$ nach dem Gebiet λ 255—235 $\mu\mu$, also beide Banden um 20—30 $\mu\mu$ nach längeren Wellen. Dabei ist die Intensität der Absorption nicht etwa entsprechend der Verdoppelung der Zahl der Äthylenbindungen in der Volumeneinheit bei gleichem Druck doppelt, sondern fünf- bis zehnmal so groß geworden. Noch viel stärker als die zweite Bande wird die erste durch die Konjugation verstärkt; sie tritt aus diesem Grunde ausgeprägter neben der zweiten Bande auf, als es bei der einzelnen Äthylenbindung der Fall ist. Die gleiche Erscheinung hat M. Gelbke (a. a. O.) für die Sauerstoffvalenz in der Karbonylgruppe festgestellt.

Der große Unterschied in den Absorptionsbildern der isolierten und der konjugierten Äthylenbindungen springt in die Augen, sowohl was die spektrale Lage wie die Intensität der Absorptionsbanden betrifft. Gegenüber der starken Nähewirkung zweier konjugierter Äthylengruppen aufeinander treten die Nähewirkungen benachbarter Alkylgruppen auf sie zurück; auf die Unterschiede in diesen Nähewirkungen sind nämlich die Verschiedenheiten zwischen den obigen Absorptionskurven der vier untersuchten Diene zurückzuführen.

§ 9. Die einzelne Äthylenbindung in zyklischer Lagerung (Camphen, Bornylen, Pinen). — Das von uns untersuchte Camphen und Bornylen wurden uns in großer Reinheit von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Bredt zur Verfügung gestellt. Ihm verdanken wir auch die Anregung, diese zwei Terpene neben α-Pinen in unsere Untersuchungen einzubeziehen. Das untersuchte α-Pinen rührt von der Firma Schimmel & Co. (Miltitz bei Leipzig) her, ihr sind wir auch für die Überlassung von Sylvestren *l*- und *d*-Limonen, *l*-α-Phellandren, *d*-β-Phellandren zu großem Dank verbunden. Nach ihren Angaben hatte das gelieferte *d*-α-Pinen aus griechischem Terpentinöl folgende Konstanten: $d^{15} = 0{,}8625$, $\alpha_D = +40^0\ 48'$, $n_{D20^\circ} = 1{,}46559$.

In Fig. 9 sind die für niedrigen Druck [1]) erhaltenen Absorptionsgrenzkurven des Camphens, Bornylens und α-Pinens dargestellt. Sie geben die zweite ultraviolette Absorptionsbande der Äthylenbindung; die erste Bande wurde deshalb nicht erhalten, weil sie offenbar erst bei höheren Drucken oberhalb des kleinen Sättigungsdruckes bei Zimmer-

1) Die Sättigungsdrucke (Camphen 1, Bornylen 4, Pinen 4 mm) sind angenähert bestimmt.

temperatur auftritt. Wie die nachstehende Figur erkennen läßt, liegt der Kopf der zweiten ultravioletten Absorptionsbande der einzelnen endo- oder semizyklisch gelagerten Äthylenbindung bei diesen Substanzen oberhalb λ 185 $\mu\mu$ bei λ 204—198 $\mu\mu$. Im Vergleich zu der nichtzyklisch gelagerten einzelnen Äthylenbindung (Fig. 3) wird also die zweite ultraviolette Bande der Äthylenbindung durch die Nähewirkung

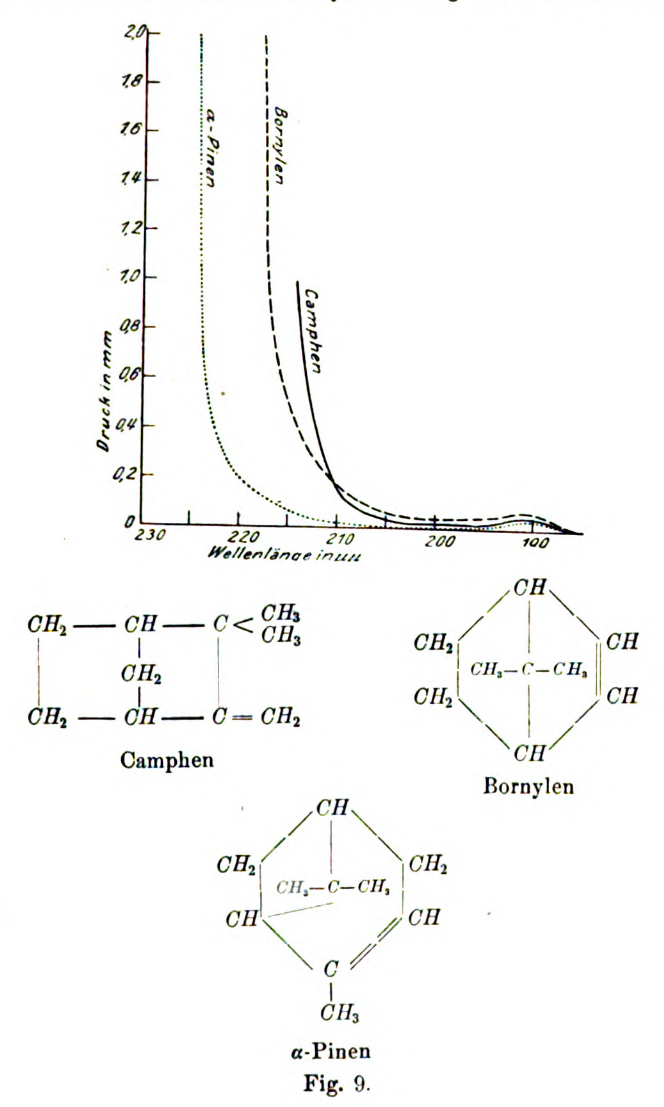


Fig. 9.

der mehrfachen zyklischen Bindung in ähnlicher Weise nach längeren Wellen verschoben wie durch die Konjugation einer zweiten Äthylengruppe in nichtzyklischer Lagerung.

§ 10. **Zwei oder mehr Äthylenbindungen in ungleichartiger Lagerung (Limonen, Sylvestren, β-Phellandren, α-Phellandren, Dimethylfulven).** — Das von uns untersuchte Dimethylfulven verdankten wir seinem Entdecker, Herrn Prof. Dr. J. Thiele (Straßburg); es war ein Teil desselben Präparats, das im hiesigen Physik. Institut bereits Herr M. Gelbke bis λ 230 $\mu\mu$ untersucht hatte. Für die untersuchten vorstehenden Terpene[1]) hat uns die Firma Schimmel & Co. in dankenswerter Weise folgende Charakteristik mitgeteilt.

	d^{15}	α_D	n_{D20°
l-Limonen aus Tannenzapfenöl	0,8467	$-98^\circ 20'$	1,47348
d-Limonen aus Kümmelöl	0,8474	$+103^\circ 20'$	1,47300
Sylvestren aus dem Hydrochlorid	0,8502	$+53^\circ 17'$	1,47495
d-β-Phellandren aus Wasserfenchelöl	0,8503	$+15^\circ 56'$	1,48325
l-α-Phellandren aus Eukalyptusöl	0,8477	$-82^\circ 56'$	1,47740

Die vorstehenden Terpene enthalten alle, mit Ausnahme von α-Phellendren, eine Äthylenbindung in einem Sechserring und außerdem außerhalb des Ringes eine zweite Äthylenbindung in verschiedener Entfernung von der ersten; α-Phellandren enthält zwei konjugierte Äthylenbindungen innerhalb eines Sechserringes. Das interessante Dimethylfulven enthält erstens zwei gleichartig gelagerte Äthylenbindungen in einem Fünferring und an diesen außerhalb angelagert eine dritte Äthylenbindung. Diese Einzelheiten der Konstitution dieser Substanzen sind aus den Formeln unter den nachstehenden Figuren zu ersehen.

Das Ziel, welches wir bei der Untersuchung der obigen Substanzen im Auge hatten, war die Frage, ob die Ungleichartigkeit der Lagerung zweier Äthylenbindungen sich im Bild ihrer Absorptionsbanden kundgibt. Es ist ja zunächst eine mehr oder minder starke Nähewirkung der zwei Äthylenbindungen aufeinander und außerdem unter Umständen ein teilweises Auseinandertreten der Banden der zwei Äthylenbindungen zu erwarten. Vor allem aus letzterem Grunde wird man vermuten dürfen, daß das Bild der Absorptionskurven derartiger Körper verglichen mit demjenigen zweier gleichartig gelagerter Äthylenbindungen verwaschener oder reicher sein wird.

1) Der Sättigungsdruck der fünf Terpene ist nur angenähert zu 4 mm bestimmt. Dieser Wert ist wahrscheinlich zu groß.

In Fig. 10 sind die Absorptionsgrenzkurven von Limonen und Sylvestren dargestellt, und zwar gilt die Limonenkurve sowohl für *d*- wie für *l*-Limonen; deren stereoisomerer Unterschied drückt sich also nicht in ihrem Absorptionsspektrum aus. Die zwei Äthylenbindungen sind in diesen Terpenen ebenfalls isoliert wie in Diallyl und Geraniolen, aber verschiedenartig gelagert. Wie der Vergleich der Fig. 10 mit der Fig. 5, insbesondere mit der Diallylkurve lehrt, treten die erste und die zweite Absorptionsbande der zwei ungleich-

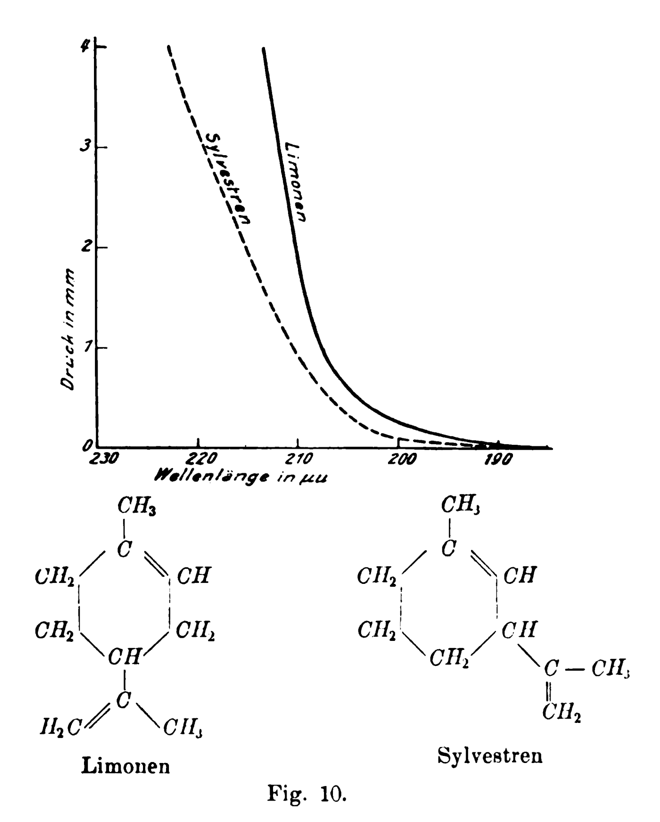


Fig. 10.

artig gelagerten Äthylenbindungen nicht mehr getrennt auf, sondern sind in eine einzige sehr breite Bande verschwommen, deren Kopf ungefähr λ 185 $\mu\mu$ liegt und deren langwelliger Ast ziemlich schief ansteigt. Beim Vergleich mit den Kurven der Fig. 9 fällt weiter auf, daß der Kopf der zweiten Bande der endozyklisch gelagerten Äthylenbindung des Limonens und Sylvestrens nicht wie für die endozyklische Äthylen-

bindung des α-Pinens und des Bornylens oberhalb λ 190 $\mu\mu$ liegt, auch nicht die gleiche Intensität wie bei diesen Substanzen aufweist. Der Grund dieses Unterschieds ist wohl darin zu suchen, daß beim Limonen und Sylvestren die Äthylenbindung in einen einfachen Sechserring eingelagert ist, während sie beim Bornylen und α-Pinen in ein dissymmetrisches System zweier bez. dreier Ringe eingebaut ist. Es ist ja von vornherein zu erwarten, daß die Nähewirkungen verschiedener zyklischer Bindungen auf die Absorptionsbanden einer endo- oder semizyklischen Äthylenbindung verschieden groß sein werden, daß z. B. zwei konjugierte Äthylenbindungen in einem Fünferring ein anderes Absorptionsbild besitzen werden als zwei solche Bindungen in einem Sechserring. Dieser Unterschied in den spektralen Bildern der doppelten Kohlenstoffbindung im Sechserring und in mehrfach zyklischer Lagerung entspricht dem oben angegebenen Unterschied der einfachen Kohlenstoffbindung im Sechserring (Zyklohexan) und in mehrfach zyklischer Lagerung (Camphan).

In Fig. 11 sind die Absorptionsgrenzkurven von β- und α-Phellandren dargestellt. Zunächst zeigt der Vergleich der β-Phellandrenkurve mit derjenigen von Limonen und Sylvestren die auffallend intensive Nähewirkung der Konjugation zweier Äthylenbindungen auf die Intensität und Lage ihrer zwei ultravioletten Absorptionsbanden, eine Nähewirkung, die wir bereits bei nichtzyklischen Dienen mit zwei gleichartig gelagerten Äthylenbindungen kennen gelernt haben; die Konjugation vertieft auch in diesem Falle die erste Bande mehr als die zweite. Sodann ist zu bemerken, daß in diesem Falle ungleichartig gelagerter Äthylenbindungen die zwei Banden nicht so deutlich sich in ihrer Intensität unterscheiden; sie verlaufen beide recht flach und es ist einige Aufmerksamkeit bei der Betrachtung der Spektrogramme notwendig, damit man das geringe Durchlässigkeitsmaximum nicht übersieht, das die zwei Banden trennt.

Was die α-Phellandrenkurve betrifft, so ist zunächst zu bemerken, daß die bereits von Hantzsch beobachtete Bande bei λ 258 $\mu\mu$ sich in ihr findet. Wie der Vergleich mit der β-Phellandrenkurve zeigt, treten im Falle gleichartiger Lagerung der zwei Äthylenbindungen innerhalb des Sechserringes deren zwei ultraviolette Banden wieder deutlich voneinander unterschieden auf. Ferner fällt noch mehr wie beim β-Phellandren die Verschiebung der zwei Banden nach längeren Wellen auf; die erste Bande erscheint bei λ 258 $\mu\mu$, die zweite bei λ 210 $\mu\mu$. Dieses Resultat wird zweifellos in erster Linie durch die

Konjugation bewirkt, es mag indes dabei auch die zyklische Lagerung der zwei Äthylenbindungen mitwirken.

In Fig 12 ist die von uns aufgenommene Absorptionskurve des dampfförmigen Dimethylfulvens [1]) dargestellt; Fig. 13 gibt zur Ergänzung die von Gelbke erhaltene Absorptionskurve des in Äthylalkohol gelösten Dimethylfulvens wieder. Gemäß diesen Figuren besitzt Dimethylfulven in dem von uns untersuchten spektralen Gebiet drei gut entwickelte intensive Absorptionsbanden; der Kopf der ersten Bande liegt bei λ 370 $\mu\mu$, derjenige der zweiten bei λ 258 $\mu\mu$, der-

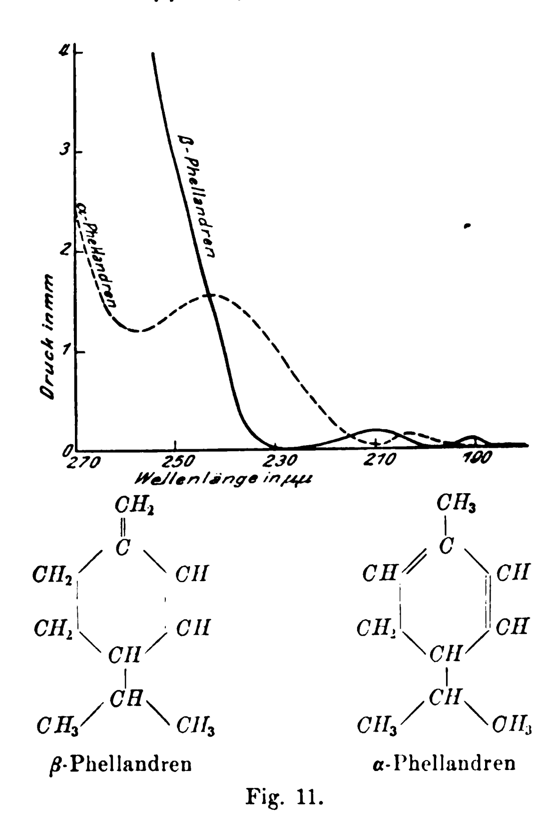


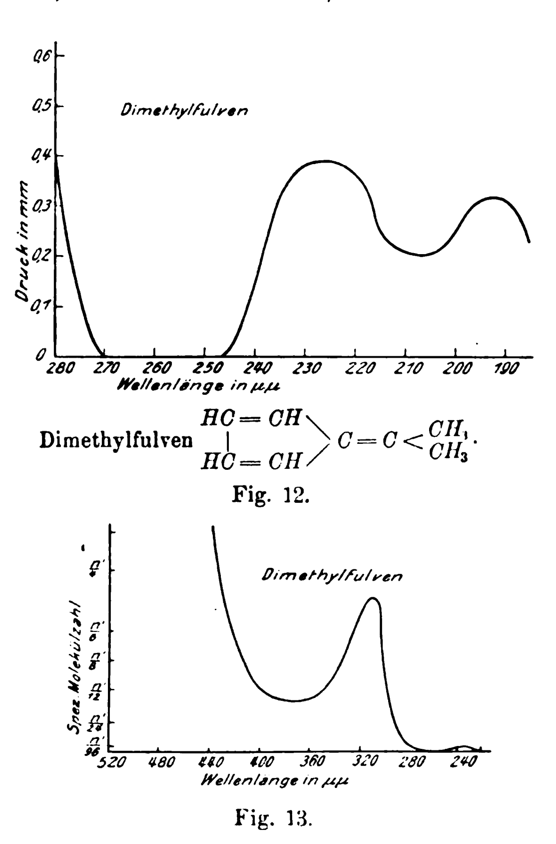
Fig. 11.

jenige einer weiteren bei λ 207 $\mu\mu$. Das optische Bild des Dimethylfulvens scheint also ziemlich verwickelt zu sein und es erhebt sich die

1) **Sättigungsdruck** bei Zimmertemperatur ungefähr 2 mm, absorbiert **hierbei bis** λ 281 $\mu\mu$.

Frage, welchen seiner Äthylenbindungen wir die einzelnen Banden zuzuordnen haben.

Das Dimethylfulven besitzt erstens zwei gleichartig gelagerte konjugierte Äthylenbindungen in einem Fünferring. Nach dem, was wir oben über die Absorptionsbanden konjugierter Äthylenbindungen erfahren haben, müssen wir erwarten, daß die zwei ultravioletten



Dimethylfulven $\begin{matrix} HC = CH \\ | \\ HC = CH \end{matrix} \Big\rangle C = C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$.

Fig. 12.

Fig. 13.

Banden einer derartigen Bindung beträchtlich nach längeren Wellen verschoben sind, und zwar noch weiter als etwa bei dem Hexadien, da beim Dimethylfulven die Konjugation der zwei gleichartigen Äthylenbindungen untereinander, ihre zyklische Bindung und endlich ihre Konjugation zu der dritten semizyklischen Äthylenbindung in derselben Richtung zusammenwirken. Wir werden also kaum fehlgehen, wenn wir die Bande bei λ 370 $\mu\mu$ und diejenige bei λ 258 $\mu\mu$ den endo-

zyklischen Äthylenbindungen des Dimethylfulvens zuordnen, und jene als die erste, diese als die zweite ultraviolette Bande der an jenen Äthylenbindungen beteiligten Kohlenstoffvalenzen (im ganzen acht) ansprechen. Ferner liegt es nahe, in der Bande bei λ 207 $\mu\mu$ die zweite ultraviolette Bande der semizyklischen Äthylenbindung des Dimethylfulvens zu sehen. Denn wenn auch deren Banden nicht so weit wie diejenigen der zwei anderen Bindungen nach längeren Wellen verschoben sein können, so dürfen wir für sie doch auch eine Verschiebung erwarten der Konjugation und der semizyklischen Bindung wegen. Und zwar könnten wir aus diesen Gründen gemäß dem Vergleich mit der Hexadien- und mit der Camphenkurve die zweite Bande jener semizyklischen Bindung des Dimethylfulvens im Gebiet λ 215 bis 200 $\mu\mu$, die erste Bande in der Nähe von λ 250 $\mu\mu$ erwarten. Nun besitzt Dimethylfulven bei λ 207 $\mu\mu$ in der Tat eine intensive Absorptionsbande, in der Nähe von λ 250 $\mu\mu$ liegt auch eine Bande. In dieser haben wir zwar bereits die zweite Bande der zwei zyklischen Äthylenbindungen erkannt; indes steht nichts der Annahme im Wege, daß mit ihr die erste weniger intensive Bande der semizyklischen Bindung zusammenfällt. Da demnach die zweite Bande der endozyklischen Äthylenbindungen mit der ersten der semizyklischen zusammenfällt, da sie ferner acht endozyklisch an doppelten Bindungen teilnehmenden Kohlenstoffvalenzen zuzuordnen ist, so muß sie — die Bande bei λ 258 $\mu\mu$ — sehr viel intensiver als die Bande bei λ 207 $\mu\mu$ sein, die nur vier Kohlenstoffvalenzen angehört. In der Tat läßt die Bande bei λ 258 $\mu\mu$ die zwei anderen an Intensität weit hinter sich.

§ 11. **Die symmetrisch gelagerte Äthylenbindung in Äthylen.** — Wie ein Rückblick lehrt, weist die Äthylenbindung in allen obigen untersuchten Substanzen zwei breite ultraviolette Banden auf. In allen diesen Fällen ist die Äthylengruppe ein Teil einer offenen oder geschlossenen Kohlenstoffkette, und zwar ist sie dissymmetrisch im Molekül gelagert, insofern dieses in bezug auf eine Ebene senkrecht zur Äthylenbindung dissymmetrisch gebaut ist. Es erhob sich nach diesem Resultat von selbst die Frage, ob die Äthylenbindung für den Fall der symmetrischen Lagerung ausschließlich zwischen Wasserstoffatomen, also im Äthylen $H_2C = CH_2$, das gleiche oder ein geändertes Absorptionsbild besitzt.

Das Äthylen bereitete der eine von uns (Lipp) nach der von G. S. Newth[1]) gegebenen Vorschrift aus absolutem Alkohol durch

1) G. S. Newth, Journ. Chemical Soc. 79, 916, 1901.

Wasserentziehung mittels konzentrierter Phosphorsäure. Das entweichende Rohgas mußte eine mit Wasser gefüllte, von außen gut gekühlte Sicherheitsflasche, sodann Waschflaschen mit Natronlauge und Silbernitratlösung passieren. Zur Entfernung mitgerissenen Äthers diente ein in Eis-Kochsalzmischung stehendes, mit Glasperlen gefülltes *u*-Rohr. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde das Äthylen schließlich in einem dünnwandigen Kolben mittels flüssiger Luft kondensiert und daraus in das Vorratsgefäß des Absorptionsapparates überdestilliert.

Da bei der Fraktionierung nicht unerhebliche Mengen Äther im Rückstand blieben, konnte dieses erste Präparat noch Spuren Äther enthalten; es reichte also die Kühlung mit einer Kältemischung von etwa -17^{0} nicht aus, mit übergehenden Ätherdampf vollständig zu kondensieren. Es wurde darum ein zweites Äthylenpräparat dargestellt, indem hinter die Kältemischung (-15^{0}) noch eine Kühlung mit Kohlensäure-Äther (-73^{0}) eingeführt wurde. Es ergab sich so ein Präparat, das frei von Äther war und ohne einen Rückstand bei konstantem Siedepunkte destilliert werden konnte.

Das Vorratsgefäß tauchte während der Untersuchung in flüssige Luft und wurde aus dieser nur für kurze Zeit so lange genommen, bis nach dem Schmelzen des Äthylens und der darauf folgenden Erwärmung der Druck des Äthylendampfes im Absorptionsgefäß die gewünschte Höhe erreicht hatte. Es wurde sowohl das etwas Äther enthaltende wie das reine Äthylenpräparat spektrographisch untersucht. Für gleiche Drucke ergaben sich gleiche Spektrogramme. Es war also der Dampfdruck des Äthers über dem ersten flüssigen Äthylen spektrographisch unmerkbar klein. Dies war von vornherein zu erwarten. Erstens war nämlich die Konzentration des im Äthylen gelösten Äthers nur klein, zweitens konnte der Druck über dem flüssigen Äthylen wegen dessen niedriger Temperatur nur klein sein.

In Fig. 14 ist die Absorptionsgrenzkurve des Äthylens dargestellt. In Übereinstimmung mit der dissymmetrisch gelagerten Äthylenbindung in einer Kohlenstoffkette weist die Kohlenstoffdoppelbindung im Äthylen in der Gegend von λ 195 $\mu\mu$ Absorption auf. Indes ist hier nicht wie bei jener eine breite Bande in die Absorptionskurve eingeschnitten, vielmehr erscheint an deren Stelle eine Gruppe schmaler Absorptionsbanden[1]); sie sei zweite Absorptionsgruppe genannt. Weiter fällt auf,

1) Wir haben uns darauf beschränkt, in der Fig. 14 diejenigen Banden einzuzeichnen, welche wir mit Sicherheit feststellen konnten. Es ist mög-

daß diese nicht wie etwa für die Äthylenbindung im Isobutylen bei 0,1 mm Druck, sondern schon bei etwa 100 mm Druck sichtbar zu werden beginnt. Dieser große Unterschied zwischen der zweiten Absorptionsbande der dissymmetrisch gelagerten Äthylenbindung und der zweiten Absorptionsgruppe des Äthylens ist nicht eine von sekundären Ursachen bedingte in einem einzelnen Falle auftretende Erscheinung, sondern kehrt in mehreren anderen ähnlichen Fällen, z. B. beim Vergleich von Dipropargyl und Azetylen, wieder. An anderer Stelle werden wir (**Stark** und **Lipp**) diese Fälle zusammenstellen und darlegen, in welcher Weise jener Unterschied mit demjenigen der Lagerungen der Äthylengruppe zwischen andere Atome zusammenhängt.

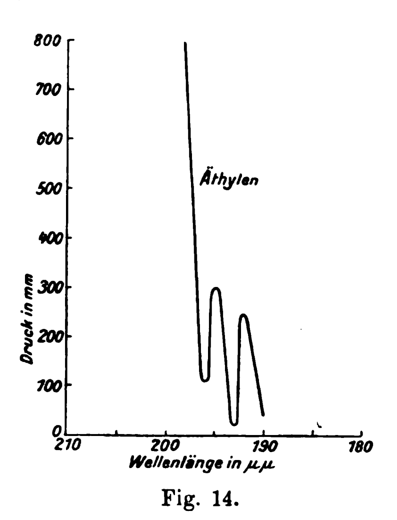


Fig. 14.

Hier sei die Übereinstimmung in der spektralen Lage zwischen der zweiten Absorptionsgruppe des Äthylens und der zweiten Absorptionsbande der dissymmetrisch gelagerten Äthylenbindung betont. Zwar erscheint jene gegenüber dieser etwas nach kürzeren Wellen verschoben, indes ist dieser Unterschied nur so groß, daß er durch die Nähewirkung benachbarter Gruppen erklärt werden kann. Und wir dürfen darum wohl mit Recht in der zweiten Absorptionsgruppe des Äthylens

---

lich, ja wahrscheinlich, daß Äthylen nach kürzeren Wellen zu noch weitere Banden besitzt; indes liegen in diesem spektralen Gebiet die Linien des von uns benutzten Spektrums nicht mehr so dicht, daß schmale Banden unter allen Umständen deutlich hervortreten könnten.

die zweite ultraviolette Bande der an dessen Äthylenbindung teilnehmenden Kohlenstoffvalenz erblicken.

Ist diese Zuordnung zutreffend, dann dürfen wir erwarten, daß Äthylen auch im Gebiet der ersten Absorptionsbande der Äthylenbindung Absorption aufweist. Da deren erste Bande viel weniger intensiv als die zweite ist und diese unter unseren Bedingungen im Falle des Äthylens schon bei 100 mm Druck erschien, so konnten wir das Auftreten der ersten Bande bei 800 mm nicht erwarten. Daß aber Äthylen auch oberhalb λ 200 $\mu\mu$ noch Absorption besitzt, konnten wir an reinem flüssigem Äthylen nachweisen. Dieses war hierbei in ein Gefäß aus Quarzglas gefüllt, die Schichtdicke betrug 0,5 cm; während der Aufnahme war Äthylen im Sieden (ungefähr -100^0) begriffen. Infolge Substanzverlustes konnten wir unter diesen Bedingungen zwar nur eine spektrographische Aufnahme gewinnen; diese läßt indes mit Sicherheit erkennen, daß die Absorption des flüssigen Äthylens bei 0,5 cm Schichtdicke ungefähr bis λ 235 $\mu\mu$ reicht.

§ 12. **Hauptresultat.** — Die einzelne an einer dissymmetrisch zyklisch oder nichtzyklisch gelagerten Äthylenbindung teilnehmende Kohlenstoffvalenz besitzt im Ultraviolett oberhalb λ 180 $\mu\mu$ zwei verschieden intensive breite Absorptionsbanden; diese werden aus ihrer spektralen Lage für eine einzige nichtzyklisch gelagerte Äthylenbindung nach längeren Wellen verschoben und zugleich verstärkt durch die Nähewirkung der endo- oder semizyklischen Lagerung der Äthylenbindung oder durch die Nähewirkung der Konjugation zu einer zweiten Äthylenbindung und zwar wird durch die Konjugation die Absorption in der ersten Bande mehr verstärkt als in der zweiten. Bei der im Äthylen symmetrisch zwischen Wasserstoffatomen gelagerten Äthylenbindung erscheint an Stelle der zweiten breiten Bande der Kohlenstoffvalenz eine Gruppe von relativ sehr schmalen Absorptionsbanden.

Aachen, Physik. Instit. u. Organ. Labor. d. Techn. Hochschule, Dezember 1912.

(Eingegangen 30. Dezember 1912.)

Die ultravioletten Absorptionsbanden der wechselseitigen Bindung von Kohlenstoffatomen. II. Azetylenbindung.

Von J. Stark und P. Lipp.

Mit 2 Figuren.

§ 1. Dipropargyl. — Die ultravioletten Absorptionsbanden der Kohlenstoffvalenz in der Azetylenbindung haben wir mangels weiterer Präparate nur an zwei Verbindungen, Azetylen und Dipropargyl, untersucht. Das verwendete Dipropargyl war für uns von der Firma Dr. Th. Schuchardt (Görlitz) aus Diallyl dargestellt worden. Die Untersuchung seiner Siedepunktsverhältnisse ergab folgendes. Beim langsamen Abtreiben des Dipropargyls in einer Kohlendioxydatmosphäre auf dem Wasserbade ging zwischen 67^0 und 90^0 ein vollkommen farbloses Destillat über. Als Rückstand blieb in ziemlich beträchtlicher Menge eine bräunliche Flüssigkeit, in der einzelne Flocken suspendiert waren. Sowohl Destillat wie Rückstand waren etwas halogenhaltig. Das große Siedepunktsintervall wäre an und für sich nicht auffallend. Schon der Entdecker des Dipropargyls, L. Henry[1]), gibt an, daß es beim Erwärmen unter Atmosphärendruck keinen konstanten Siedepunkt infolge seiner leichten Polymerisierbarkeit zeigt. J. W. Brühl[2]) fand dies später ebenfalls. Gleichwohl dürfte das verwendete Dipropargyl nicht einheitlich gewesen sein. Wäre darum das Präparat in flüssigem Zustand spektralanalytisch untersucht worden, so hätten die gelösten Verunreinigungen das Resultat fälschen können. So aber wurde der Dampf über dem flüssigen Dipropargyl, ausgehend von dem Sättigungsdruck[3]) 103 mm bei Zimmertemperatur, untersucht. Da dieser hoch war, so dürfen wir vermuten, daß der ihm beigemischte Dampf von gelösten Verunreinigungen im Vergleich zu ihm nur einen sehr kleinen Wert besaß. Wir erachten es darum für wahrscheinlich, daß die zwei für das Präparat erhaltenen ultravioletten Absorptionsbanden dem Dipropargyl selbst zuzuordnen sind.

Fig. 1 gibt die Absorptionsgrenzkurve des untersuchten Dipro-

---

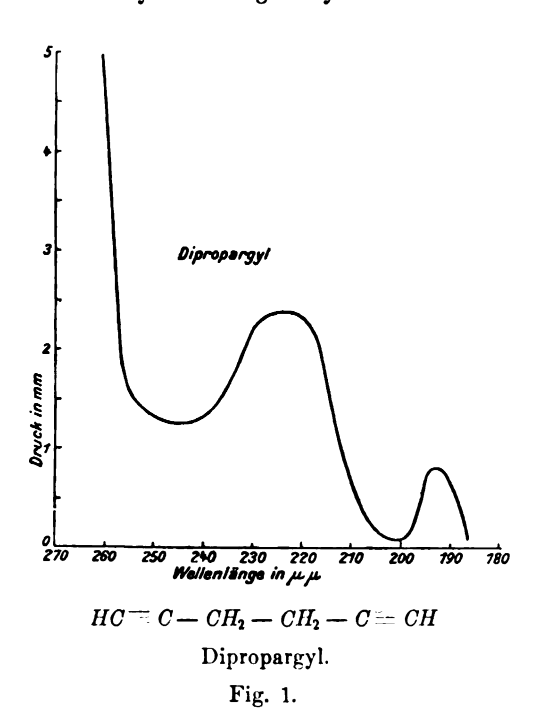
1) L. Henry, Ber. d. D. Chem. Ges. 14, 401, 1881.

2) J. W. Brühl, Ber. d. D. Chem. Ges. 25, 2642, 1892.

3) Bei diesem Druck und 20 cm Schichtdicke absorbiert Dipropargyldampf bis λ 275 $\mu\mu$.

pargyls wieder. Es treten in ihr zwei Banden auf. Die eine hat ihren Kopf bei λ 201 $\mu\mu$, die andere bei λ 245 $\mu\mu$. Jene ist wie bei der Äthylenbindung beträchtlich intensiver als diese; sie entspricht offenbar der zweiten Bande der Kohlenstoffvalenz in der Äthylenbindung, während die Bande bei λ 245 $\mu\mu$ der ersten Bande der Äthylenbindung analog ist.

§ 2. Azetylen. — Im Dipropargyl $HC\equiv C - CH_2 - CH_2 - C\equiv CH$ ist die Azetylenbindung dissymmetrisch zwischen Wasser-



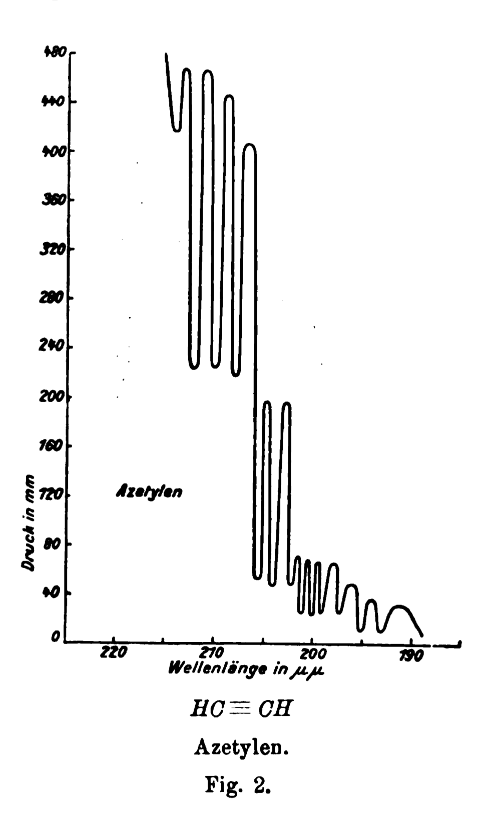
$HC\equiv C - CH_2 - CH_2 - C\equiv CH$

Dipropargyl.

Fig. 1.

stoff und eine offene Kohlenstoffkette gelagert; im Azetylen $HC\equiv CH$ dagegen liegt sie symmetrisch zwischen Wasserstoffatomen. Setzt sich darum die eben festgestellte Analogie zwischen den Absorptionsbildern der dissymmetrisch gelagerten Äthylen- und der dissymmetrisch gelagerten Azetylenbindung auf den Fall der symmetrischen Lagerung zwischen Wasserstoffatomen fort, so ist zu erwarten, daß die zweite ultraviolette Bande der Azetylenbindung beim Azetylen ebenso in eine Gruppe schmaler Banden aufgelöst erscheint wie beim Äthylen die zweite Bande der Äthylenbindung. Dies ist, wie die Fig. 2 erkennen

läßt, in der Tat der Fall. Ungefähr an der spektralen Stelle der zweiten Bande des Dipropargyls erscheint beim Azetylen ebenfalls Absorption, indes in Form zahlreicher schmaler Banden. Und ebenfalls wie im Falle des Äthylens treten diese Banden bei einem sehr viel höheren Druck auf als die analoge zweite Bande der dissymmetrisch gelagerten Azetylenbindung. Wie bereits erwähnt, werden wir diesen Unterschied im optischen Verhalten zwischen den zwei Arten von



$HC \equiv CH$

Azetylen.

Fig. 2.

Lagerungen der Äthylen- und der Azetylenbindung zum Gegenstand einer besonderen Mitteilung machen.

Die charakterisierte Analogie läßt weiter erwarten, daß Azetylen ungefähr in dem spektralen Gebiet der ersten Bande des Dipropargyls Absorption aufweist. Da indes die zweite intensivere Bande schon bei einer halben Atmosphäre bemerkbar wird, so dürfte die erste Bande erst bei sehr viel größeren Drucken oder Schichtdicken sichtbar werden,

als wir sie anwandten. Da Azetylen bei Atmosphärendruck fest ist, so konnten wir auch nicht, wie beim Äthylen, das erste Absorptionsgebiet an flüssigem Azetylen nachweisen.

Nachdem wir im vorstehenden die Resultate unserer Untersuchung des Azetylens mitgeteilt haben, seien noch folgende Angaben über die Darstellung des Azetylens nachgetragen.

Zunächst wurde Azetylen aus Calciumkarbid, das mit Alkohol überdeckt war, bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur entwickelt. Zu seiner Reinigung leiteten wir es zunächst durch eine Sicherheitsflasche mit Kalkwasser, dann durch verdünnte Chromsäurelösung, durch eine angesäuerte Kupfersulfat- und saure Quecksilberchloridlösung. Mit dem so vorgereinigten Gas wurde ammoniakalische Kupferchlorürlösung gesättigt. Das ausgefallene Azetylenkupfer wurde gründlich mit Wasser gewaschen und nach dem Vorschlage von Baeyer [1]) mit konzentrierter Cyankaliumlösung zersetzt. Das frei gemachte Azetylen passierte Waschflaschen mit alkalischer Eisenhydroxydulsuspension und mit verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde es dann in einem in flüssige Luft tauchenden Rohre kondensiert. Aus diesem wurde es in festem Zustand in das mit flüssiger Luft gekühlte Vorratsgefäß übergeführt.

§ 3. Resultat. — Gemäß der vorliegenden Untersuchung besitzt die Kohlenstoffvalenz in der dissymmetrisch gelagerten Azetylenbindung zwei breite ultraviolette Absorptionsbanden oberhalb λ 185 $\mu\mu$. Die zweite Bande erscheint bei der symmetrischen Lagerung zwischen Wasserstoffatomen im Azetylen in eine Gruppe schmaler Banden aufgelöst.

---

1) A. Baeyer, Ber. d. D. Chem. Ges. **18**, 2273, 1885.

Aachen, Physik. Inst. u. Organ. Labor. d. Techn. Hochschule
16. Jan. 1913.

(Eingegangen 1. Februar 1913.)

Die ultravioletten Absorptionsbanden der wechselseitigen Bindung von Kohlenstoffatomen. III. Benzolbindung.

Von J. Stark und P. Levy.

Mit 4 Figuren.

§ 1. **Benzol und Naphtalin.** — Oberhalb λ 230 $\mu\mu$ sind Benzol[1]) und Naphtalin[2]) schon mehrfach, besonders von W. N. Hartley, auf ultraviolette Absorption untersucht worden. Es wurde für Benzol im Gebiet λ 270—230 $\mu\mu$, für Naphtalin im Gebiet λ 315—240 $\mu\mu$ eine Reihe scharfer Absorptionsbanden nachgewiesen. Nach Auffindung von zwei breiten ultravioletten Absorptionsbanden für die Äthylen- und die Azetylenbindung in den zwei vorausgehenden Untersuchungen erhob sich die Frage, ob nicht auch die Kohlenstoffbindung im Benzolring unterhalb λ 230 $\mu\mu$ ein weiteres Absorptionsgebiet besitzt.

In Fig. 1 ist die von uns aufgefundene Absorptionsgrenzkurve des Benzols im gasförmigen Zustand dargestellt. Sie weist erstens die bekannten Benzolbanden im Gebiete λ 270—230 $\mu\mu$ auf, zweitens neue sehr viel intensivere Banden im Gebiet λ 210—190 $\mu\mu$.

In Fig. 2 sind diese zweiten ultravioletten Banden des Benzols für einen größeren Ordinationsmaßstab und außerdem zwei neue von uns aufgefundene Banden des Naphtalins unterhalb λ 230 $\mu\mu$ dargestellt. Diese wurden ebenfalls für Naphtalin im gasförmigen Zustand aufgefunden; der Druck des gesättigten Naphtalindampfes über festem Naphtalin wurde dabei von uns nur angenähert geschätzt.

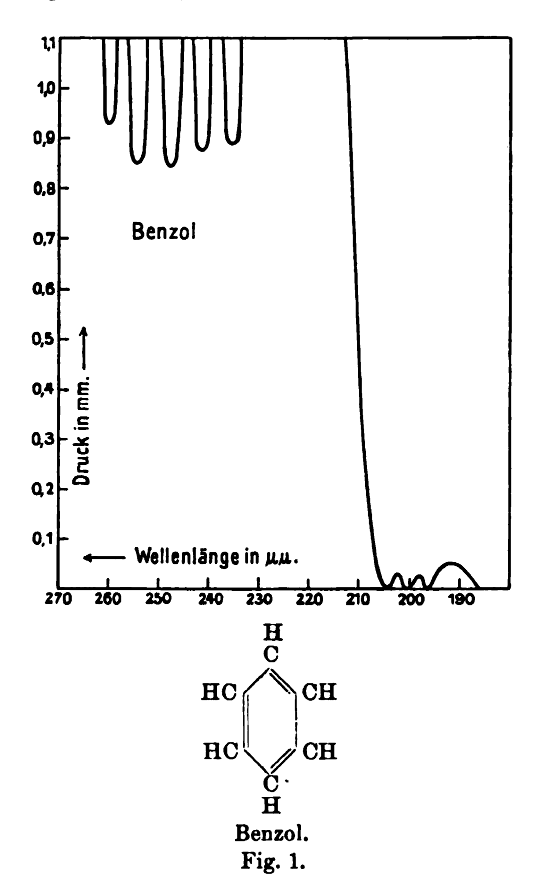
Gemäß den vorstehenden Resultaten besitzt der Benzolring im Benzol und im Naphtalin zwei Gruppen schmaler ultravioletter Absorptionsbanden, die eine, weniger intensive im Gebiete λ 310—230 $\mu\mu$, die andere, viel intensivere im Gebiete λ 220—190 $\mu\mu$; sowohl die erste wie die zweite ultraviolette Bandengruppe des Naphtalins erscheinen gegen die gleichnamigen Gruppen des Benzols nach längeren Wellen verschoben.

Wie der Vergleich der vorstehenden Absorptionsbilder des Benzols und Naphtalins mit den Absorptionsbildern der Äthylen- und der Azetylenbindung in den zwei vorausgehenden Abhandlungen lehrt und

1) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **39**, 153, 1881; **47**, 685, 1887.

2) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **47**, 685, 1885.

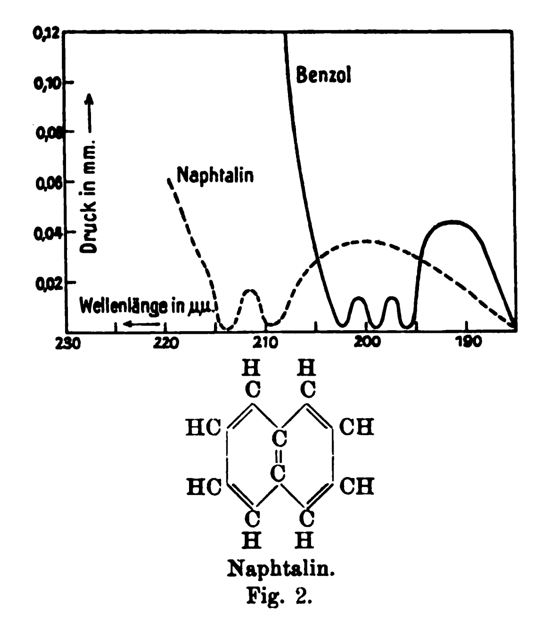
aus der vermutlichen chemischen Konstitution jener zwei Verbindungen hervorgeht, kann wohl kein Zweifel darüber bestehen, daß die zwei ultravioletten Bandengruppen einer und derselben Kohlenstoffvalenz von gewisser Bindung angehört. Und gemäß der ersten Abhandlung kann dies nicht die einfach an Wasserstoff gebundene Kohlenstoffvalenz in Benzol und Naphtalin sein, auch nicht eine Kohlenstoffvalenz, welche



Benzol.
Fig. 1.

in der C—C-Gruppe an einer einfachen Kohlenstoffbindung teilnimmt, falls überhaupt solche einfachen Kohlenstoffbindungen im Benzolring vorkommen. Die ungefähre Übereinstimmung in der spektralen Lage der zwei Absorptionsgebiete, welche ein Vergleich der Absorptionsgrenzkurven der Äthylenbindung und des Benzols erkennen läßt, könnte die Vermutung nahelegen, daß die zwei Bandengruppen des Benzol-

rings Äthylenbindungen eigentümlich sind, welche in dem Benzolring vorkommen. Aber eine solche Schlußfolgerung kann nicht bindend sein, insofern sie sich auf die ungefähre Übereinstimmung in der spektralen Lage der zwei Absorptionsgebiete gründet: denn mit demselben Rechte könnte man dann folgern, daß im Benzolring Azetylenbindungen vorkommen, da ja auch die Azetylenbindung ungefähr in denselben spektralen Gebieten Absorption besitzt. Aber selbst wenn man aus chemischen Gründen das Vorkommen einer Azetylenbindung für ausgeschlossen erklären darf, hat man doch nicht die Berechtigung, auf Grund unserer Absorptionscharakteristik das Vorkommen von Äthylenbindungen im Benzolring zu folgern. Vielmehr führt ein genauerer Vergleich des Absorptionsbildes der Äthylenbindung in dissymmetrischer,



Naphtalin.
Fig. 2.

nichtzyklischer oder zyklischer Lagerung mit dem Absorptionsbild des Benzols zu der Folgerung, daß zwischen der diesem zugeordneten wechselseitigen Bindung von Kohlenstoffvalenzen („Benzolbindung") und der Äthylenbindung ein Unterschied bestehen muß. Während nämlich die dissymmetrisch gelagerte Äthylenbindung, z. B. im Hexadien, Pinen, Camphen oder Bornylen, zwei breite Absorptionsbanden besitzt, ist sowohl das erste wie das zweite Absorptionsgebiet des Benzolrings in eine Gruppe schmaler Banden aufgelöst.

Ein hartnäckiger Anhänger der Hypothese des Vorkommens von Äthylenbindungen im Benzol kann mit Recht die vorstehende Beweisführung zugunsten einer Unterscheidung einer Benzol- von der Äthylenbindung ablehnen. Er kann einwenden, daß die Auflösung der Absorptionsgebiete des Benzolringes in schmale Banden sekundären Ursprungs sei, daß sie im Unterschied von der dissymmetrisch gelagerten Äthylenbindung durch die symmetrische Lagerung der Äthylenbindungen im Benzolring bedingt sei, wie ja auch die symmetrisch gelagerte Äthylenbindung im Äthylen im zweiten Absorptionsgebiet schmale Banden aufweise.

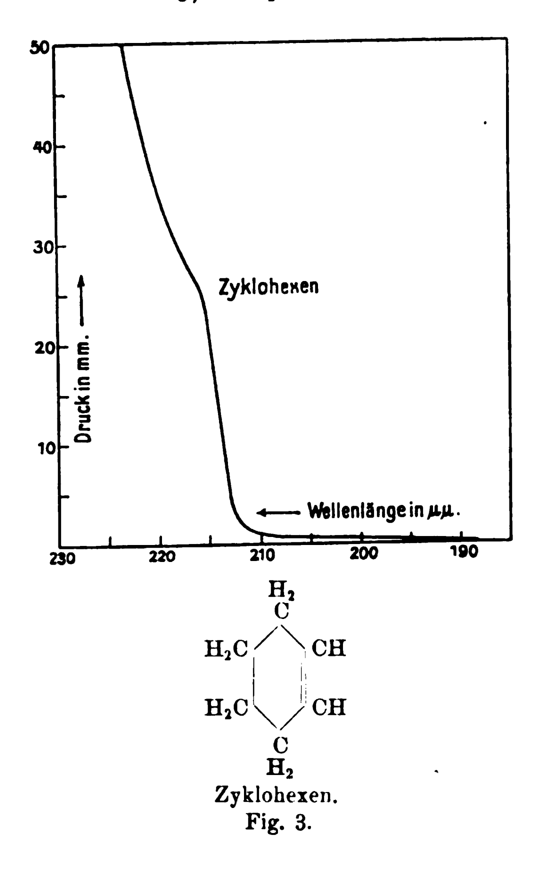
Ist dieser Einwand richtig, dann muß die symmetrisch gelagerte Äthylenbindung im Zyklohexen ähnlich wie Benzol in den zwei Absorptionsgebieten schmale Banden zeigen und zwischen den weitgehend ähnlichen Absorptionsbildern des Zyklohexens und Benzols wird vielleicht hinsichtlich der spektralen Lage das Bild des Δ 1,3-Zyklohexadiens einen Übergang darstellen. Diese Überlegung machte eine Ausdehnung unserer Untersuchungen auf das Zyklohexen und Zyklohexadien notwendig.

§ 2. **Zyklohexen und Δ 1,3-Zyklohexadien.** — In Fig. 3 ist die Absorptionsgrenzkurve des Zyklohexens[1]), in Fig. 4 diejenige des Δ 1,3-Zyklohexadiens[2]) dargestellt. Wie aus ihnen zu ersehen ist, weist die Äthylenbindung im Sechserring, sowohl wenn sie einzeln vorkommt, als auch, wenn sie zu einer zweiten konjugiert ist, ihre zwei bekannten ultravioletten Absorptionsbanden auf. Die erste Bande des Zyklohexens liegt um λ 220 $\mu\mu$ herum, die zweite hat ihren Kopf ungefähr bei λ 190 $\mu\mu$; die erste Bande des Zyklohexadiens hat ihren Kopf bei λ 260 $\mu\mu$, die zweite bei λ 213 $\mu\mu$. Und was schon der Vergleich der Absorptionsbilder der einzelnen Äthylenbindung und zweier konjugierter Äthylenbindungen in offener Kette ergeben hat, das zeigt sich hier bei ihrer zyklischen Lagerung im Sechserring wieder: sowohl die erste wie die zweite Bande der Äthylenbindung wird durch die Kon-

1) Der bei Zimmerdruck gesättigte Dampf des Zyklohexens absorbiert bei 58 mm Druck und 20 cm Schichtdicke bis λ 224 $\mu\mu$.

2) Der bei Zimmertemperatur gesättigte Dampf des Zyklohexadiens absorbiert bei 65 mm Druck und 20 cm Schichtdicke bis λ 320 $\mu\mu$. Ein Vergleich der Zyklohexadienkurve mit derjenigen des α-Phellandrens zeigt, wie zu erwarten ist, Übereinstimmung in der spektralen Lage der zwei Banden. Der Unterschied, daß sie bei dieser Substanz nicht für dieselben Drucke wie beim Zyklohexadien auftreten, ist wohl nur scheinbar, er erklärt sich wahrscheinlich daraus, daß der nur geschätzte Druck des Phellandrens zu groß angegeben ist.

jugation einer zweiten Äthylenbindung nach längeren Wellen verschoben, außerdem wird die Absorption in beiden Banden, besonders aber in der ersten Bande um mehr als das Doppelte verstärkt. Die Äthylenbindung im Sechserring zeigt darum mit der Äthylenbindung in offener Kette, sowohl für die vereinzelte wie für die konjugierte Lagerung, eine gute Übereinstimmung; im optischen Bild tritt nur insofern ein

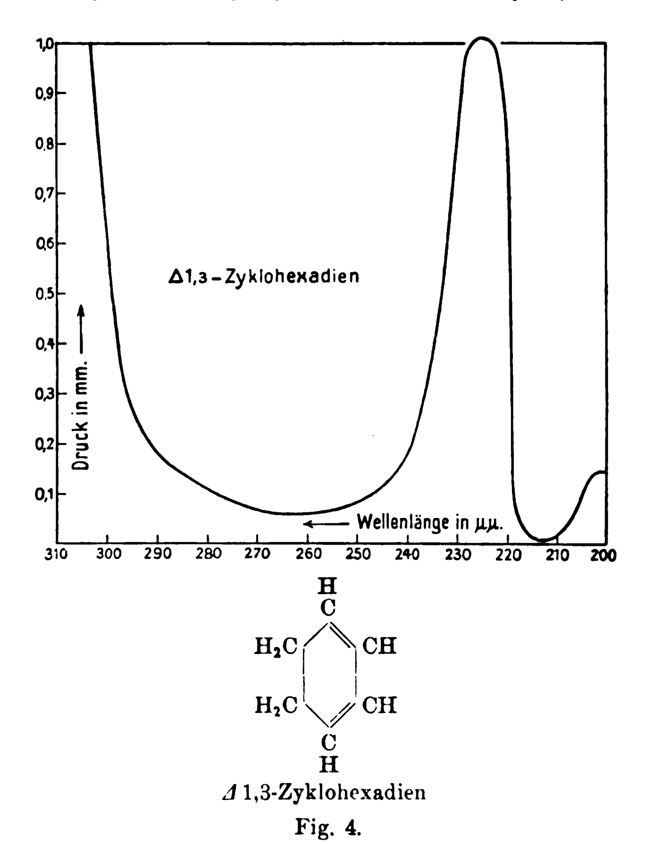


Zyklohexen.
Fig. 3.

geringer Unterschied zwischen den zwei Fällen von Lagerung der Äthylenbindungen hervor, als die Banden der zyklisch gelagerten Äthylenbindung bei etwas längeren Wellen liegen und etwas intensiver sind als die Banden der Äthylenbindung in nichtzyklischer Lagerung, ein Resultat, welches auch bereits die Abhandlung I ergeben hat.

Vergleichen wir nun die Absorptionsbilder des Zyklohexens und Zyklohexadiens mit dem Absorptionsbild des Benzols, so fällt sofort

der große Unterschied auf, daß beim Benzol sowohl das erste wie das zweite Absorptionsgebiet in einzelne Banden aufgelöst ist, während bei jenen Substanzen beide Absorptionsgebiete die Form breiter Banden besitzen. Diese breiten Banden treten an Stelle schmaler Banden beim Zyklohexen unerwarteterweise auf, obwohl bei ihm die Äthylenbindung ebenso symmetrisch gelagert ist wie beim Äthylen; allerdings ist



Δ 1,3-Zyklohexadien

Fig. 4.

sie hier zwischen Wasserstoffatome gelagert, beim Zyklohexen dagegen in eine Kohlenstoffkette. Obwohl nun auch beim Benzol die Kohlenvalenz, welche seinen Banden zugeordnet ist, in einer Kohlenstoffkette vorkommt, sind bei ihr doch die Absorptionsgebiete in schmale Banden aufgelöst. Hieraus ist zu folgern, daß im Benzol keine Äthylenbindung von derselben Art wie im Zyklohexan oder in einer offenen Kohlenstoffkette vorkommt. Oder will man gleichwohl von Äthylenbindungen oder

doppelten Kohlenstoffbindungen im Benzol sprechen, so darf man nicht vergessen, zu beachten oder ausdrücklich zu bemerken, daß diese doppelte Kohlenstoffbindung eine andere Beschaffenheit besitzt als die gewöhnliche Äthylenbindung.

Angemessener erscheint es, diejenige Bindung von Kohlenstoffvalenzen im Benzol, welche das Zentrum von dessen ultravioletten Banden sind, als „Benzolbindung" selbständig neben der Äthylenbindung zu bezeichnen. Daß das Zentrum der Benzolbanden eine Kohlenstoffvalenz ist, darüber kann kein Zweifel bestehen. Ferner läßt sich mit Sicherheit aus Symmetriegründen folgern, daß jedes der sechs Kohlenstoffatome des Benzolringes entweder eine oder zwei solcher Valenzen besitzt, welche den charakteristischen ultravioletten Absorptionsbanden zuzuordnen sind. Ob für jedes Atom eine solche Valenz oder zwei solcher Valenzen in Frage kommen, läßt sich freilich allein auf Grund unseres optischen Befundes nicht entscheiden. Dieser läßt mit Bestimmtheit nur folgende Aussage zu: Entfällt auf die „Benzolbindung" als Zentrum der ultravioletten Benzolbanden für das einzelne der sechs C-Atome nur eine Kohlenstoffvalenz, so kann diese nicht an einer normalen einfachen *C* — C-Bindung teilnehmen; entfallen auf die „Benzolbindung" für das einzelne der sechs C-Atome je zwei Valenzen, so können diese auch nicht an einer normalen *C*=C-Bindung wie im Isobutylen oder im Zyklohexen teilnehmen. Wenn wir also in der unter die Fig. 1 und 2 gesetzten Formel die Kekulésche Schreibweise angewendet haben, so soll dies nur eine konventionelle Bedeutung haben; die eingetragenen Doppelbindungen sind nach vorstehendem Resultat keine normalen Äthylenbindungen, sondern in ihrer Relation im Sechserring Benzolbindungen.

Nachdem wir so gleich das Resultat unserer Untersuchungen über das Zyklohexen und Zyklohexadien mitgeteilt haben, seien nunmehr Angaben über die Darstellung der beiden Substanzen nachgetragen.

a) Zyklohexen C_6H_{10}.

Diese Verbindung gewannen wir aus Zyklohexanol[1]). $C_6H_{11}(OH)$ durch Destillation über frisch geschmolzenem Kaliumbisulfat nach den Angaben von L. Brunel[2]). Das aus zwei Schichten bestehende Destil-

1) Zyklohexanol war uns in erheblichem Betrage von den Elberfelder Farbenfabriken zur Verfügung gestellt worden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

2) L. Brunel, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33, 270, 1905; Chem. Centralblatt 1905, I, S. 1014.

lat wurde im Scheidetrichter von dem bei der Destillation mit übergegangenem Wasser getrennt und zur Entfernung von etwaiger schwefliger Säure zuerst mit verdünnter Sodalösung und dann mehrmals mit Wasser behandelt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillierten wir den Kohlenwasserstoff, welcher konstant zwischen 83 und 83,5° bei 742 mm sott und eine wasserklare leichte Flüssigkeit von nicht unangenehmem, süßlichem Geruche darstellt.

b) Δ 1,3-Zyklohexadien C_6H_8.

Dasselbe wurde aus 1,2-Dibromzyklohexan erhalten, welches nach v. Baeyer[1]) beim Versetzen einer Zyklohexen-Chloroformlösung mit der für zwei Atome berechneten Menge Brom — gleichfalls in Chloroform gelöst — entsteht. Den Siedepunkt des Dibromids des Zyklohexans beobachteten wir unter 12 mm Druck bei 100—101°, während Harries[2]) bei 7 mm Druck als Siedepunkt 87—88° angibt. Aus dieser Substanz läßt sich das Δ 1,3-Zyklohexadien durch Bromwasserstoffabspaltung darstellen; jedoch hängt die Reinheit desselben wesentlich von der zur Anwendung gelangten Methode ab. Harries[3]) wies nämlich neuerdings nach, daß, wenn als bromwasserstoffabspaltendes Mittel Chinolin benutzt wird, das gebildete Δ 1,3-Zyklohexadien keineswegs einheitlich ist, sondern stets Zyklohexen enthält. Um diesen Übelstand zu vermeiden, bedienten wir uns des von demselben Forscher herrührenden Verfahrens und erhitzten 1,2-Dibromzyklohexan mit einem Überschuß einer 33 prozentigen absolut alkoholischen Lösung von Trimethylamin während 24 Stunden im Rohr auf ca. 90°. Nach dieser Zeit hatten sich beim Erkalten aus dem anfänglich flüssigen Gemisch von Dibromzyklohexan und der erwähnten alkoholischen Trimethylaminlösung Kristalle von bromwasserstoffsaurem Trimethylamin abgeschieden, welche abgesaugt wurden. In dem Filtrat fiel auf Zugabe von absolutem Äther ein zuerst weißes, am Lichte allmählich sich gelblich färbendes kristallinisches Produkt aus, in welchem Harries[4]) ein Additionsprodukt von einem Molekül Trimethylamin an ein Monobromzyklohexen annimmt. Zur Reinigung wurde dasselbe mehrmals aus absolutem Alkohol und absolutem Äther umgefällt. Vermittels Silberoxyd führten wir das bromwasserstoffsaure Salz in die entsprechende freie Base über. Dieselbe zerfällt beim Erhitzen in Wasser, Trimethylamin

1) A. v. Baeyer, Liebigs Annalen **278**, 108, 1893.
2) Harries, Berichte d. D. chem. Ges. **45**, 815, 1911.
3) Harries, Berichte d. D. chem. Ges. **45**, 812, 1912.
4) Harries, Berichte d. D. chem. Ges. **45**, 811, 1912.

und Δ 1,3-Zyklohexadien, welches nach Harries kein Zyklohexen mehr enthält. Die Reinigung des Kohlenwasserstoffs geschah in der Weise, daß nach Trennung von Wasser im Scheidetrichter das mit Trimethylamin vermischte Zyklohexadien sukzessive mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser mehrmals durchgeschüttelt wurde, das über geschmolzenem Chlorkalzium getrocknete Zyklohexadien wurde nunmehr destilliert und sott konstant bei 80—81^0 unter 762 mm. Eine zweite Destillation zeigte denselben Siedepunkt, jedoch wurde, um für die Untersuchung ein ganz reines Material zur Verfügung zu haben, die Fraktion zwischen 80,2 und 80,4^0 gesondert aufgefangen, das so gewonnene Produkt ist eine farblose Flüssigkeit, welche ähnlich wie Zyklohexen riecht.

§ 3. **Resultat.** — Bei der üblichen Berechnung[1]) der Molrefraktion einer Verbindung wird angenommen, daß sich die Refraktionsäquivalente der in ihr vorkommenden Atome oder speziellen Bindungen einfach additiv zusammensetzen lassen. Diese Art der Berechnung ist zweifellos richtig, wenn die Atome und ihre Bindungen innerhalb des Moleküls sich gegenseitig nicht beeinflussen, wie es in vielen Fällen mit Annäherung zutrifft. Für den Fall, daß eine Differenz zwischen der so berechneten und der beobachteten Molrefraktion sich ergibt, hat man mit Recht angenommen, daß infolge einer besonderen Konstitution des Moleküls, z. B. infolge der Konjugation von Doppelbindungen, einzelne Teile desselben in ihrer Refraktion sich wechselseitig beeinflussen.

Legt man einer Berechnung der Molrefraktion des Benzols die Annahme zugrunde, daß in diesem drei normale Äthylenbindungen gemäß der Kekuléschen Formel vorkommen, so erhält man mit großer Annäherung die beobachtete Molrefraktion des Benzols. Es scheint also die Refraktionscharakteristik den Beweis zu erbringen, daß im Benzol drei normale Äthylenbindungen vorkommen. Indes ist dieser Beweis nicht stichhaltig. Es ist nämlich nicht immer richtig, daß die Übereinstimmung zwischen der additiv berechneten und der beobachteten Molrefraktion rückwärts die Annahme rechtfertigt, daß gewisse Bindungen in einem Moleküle vorkommen und sich wechselseitig nicht beeinflussen. Es ist nämlich mit dem tückischen Zufall zu rechnen, daß andere Bindungen als die angenommenen vorkommen und sich in ihren Refraktionen so beeinflussen, daß ihre beobachtete Refraktion nahezu gleich der Summe der Refraktionen der angenommenen additiv behan-

1) Vergl. F. Eisenlohr, Molekularrefraktion und -dispersion als Hilfsmethode des organischen Chemikers. Jahrb. d. Rad. u. El. 9, 315, 1912.

delten Bindungen wird. Daß dieser Zufall beim Benzol vorliegt, ergibt sich aus der vorliegenden Absorptionscharakteristik des Benzols und hierbei zeigt sich auch, daß, wie der eine von uns an anderer Stelle allgemein darlegen wird, die Absorptionscharakteristik, wenn sie überhaupt auf eine Bindung aus technischen Gründen sich anwenden läßt, unmittelbarer und reicher ist als die Refraktionscharakteristik. Auf Grund der Untersuchung der Absorptionsgrenzkurven des Benzols und zweier Hydrobenzole ergibt sich nämlich folgendes Resultat.

In den Hydrobenzolen (Zyklohexen, Zyklohexadien) kommen normale Äthylenbindungen vor von der Art der Äthylenbindungen in offenen Ketten. Im Benzol dagegen kommen keine normalen Äthylenbindungen vor; wenn in ihm überhaupt doppelte Kohlenstoffbindungen enthalten sind, so befinden sie sich jedenfalls durch ihre wechselseitige Relation in einem anderen Zustand, als es derjenige der normalen Äthylenbindung ist. Im Unterschied von den breiten Banden der zyklisch gelagerten Äthylenbindung ist das erste und das zweite ultraviolette Absorptionsgebiet des Benzols in schmale Banden aufgelöst.

Aachen, Physik. Institut und Organisches Laboratorium d. Techn. Hochschule, 14. Februar 1913.

(Eingegangen 15. Februar 1913.)

Die Radioelemente und das periodische Gesetz.

Von **Frederick Soddy.**

In der Arbeit, in der ich nachgewiesen habe, daß die beiden Radioelemente Mesothorium 1 und Radium durch chemische Prozesse und durch fraktionierte Kristallisierung der Chloride nicht voneinander zu trennen sind, obwohl sich die Atomgewichte der beiden Elemente um ungefähr zwei Einheiten voneinander unterscheiden, in dieser Arbeit habe ich dargetan, daß einige der gewöhnlichen Elemente gleichfalls Gemische nicht trennbarer Elemente von verschiedenem Atomgewicht in konstanten Verhältnissen sein könnten. In einem kürzlich erschienenen Buch [1]) habe ich die Regel aufgestellt, die in mehreren Fällen

1) Chemistry of the Radio-Elements, S. 30. — Die Chemie der Radioelemente, S. 60.

zutraf, und nach welcher bei Aussendung des α-Teilchens das Atom aus einer geradzahligen Familie des periodischen Systems in die nächst-tiefere geradzahlige Familie übergeht, wobei die ungeradzahlige Familie stets übersprungen wird. Ferner kehrt bei den Umwandlungen, bei denen kein α-Teilchen ausgesandt wird, das Atom in mehreren Fällen in seine ursprüngliche Gruppe zurück, so daß sich eine merkwürdige Abwechselung in den Eigenschaften ergibt, wenn wir in der Reihe fortschreiten. Wenn nun dieser Fall eintritt, wenn also ein Element, das beispielsweise der vierten Familie angehört, ein α-Teilchen aussendet und zu einem Gliede der zweiten Familie wird, das dann nach weiteren Umwandlungen wieder in die vierte Familie zurückkehrt, dann sind die beiden so entstehenden Vertreter der vierten Familie nicht nur in ihren chemischen Eigenschaften einander ähnlich. Sie sind durch keinen bekannten Prozeß voneinander zu trennen. Das gilt nicht nur für die Zerfallsprodukte einer Reihe, sondern für sämtliche Produkte. So sind in der vierten Gruppe Thorium, Uranium X, Ionium, Radiothorium, Radioaktinium alle chemisch voneinander untrennbar, obgleich sie aus drei verschiedenen Reihen stammen, und trotzdem die berechneten Atomgewichte sich zwischen 234 und 228 bewegen.

Ich habe meinem Vorlesungsassistenten, Herrn Alexander Fleck, vorgeschlagen, möglichst viele der Radioelemente, deren chemische Natur unbestimmt geblieben ist, systematisch zu untersuchen, und der erste Teil seiner Ergebnisse[1]) ist kürzlich der Chemical Society mitgeteilt worden. Infolge dieser Arbeit sind wir gegenwärtig in der Lage, die chemische Natur jedes einzelnen bekannten Gliedes der Zerfallsreihen festzustellen oder vorherzusagen, und diese Reihen von ihrem einen Ende bis zum andern unter einige wenige allgemeine Gesetze der geschilderten Art zu bringen, wodurch auf die Natur des periodischen Systems eine Flut neuen Lichtes fällt. Die Lücken, die zwischen Uranium und Ionium noch auszufüllen bleiben, weil in diesem Teile Produkte mit Perioden von der Größenordnung von Jahrmillionen vorliegen, lassen sich infolgedessen mit weit größerer Annäherung behandeln.

In einer Arbeit, die A. S. Russell jüngst veröffentlicht hat[2]), sind bereits einige dieser Verallgemeinerungen behandelt worden. Herr Russell hat einen Zusatz zu meiner Regel für das α-Teilchen aufgestellt, den er mir bereits vorher privatim in einem Briefe vom Ok-

1) Proc. Chem. Soc. **29**, 7, 1913.
2) Chem. News **107**, 49, 1913 (31. Januar 1913).

tober 1912 mitgeteilt hatte, und der seither durch einige Ergebnisse des Herrn Fleck in überraschender Weise bestätigt worden ist. Herrn Russells Regel bezieht sich auf die β-Strahlenumwandlungen und auf die strahlenlosen Umwandlungen und besagt, daß beim Auftreten einer β-Strahlen- oder einer strahlenlosen Umwandlung das Atom sich in seiner chemischen Natur so verwandelt, daß es in die Familie mit der nächst höheren oder nächst niedrigeren Ordnungszahl im periodischen System übergeht. Das heißt, der Übergang erfolgt in diesen Fällen stets aus einer geradzahligen Familie in eine ungeradzahlige oder aus einer ungeradzahligen in eine geradzahlige. G. v. Hevesy[1]), der ebenfalls im Rutherfordschen Institut über die Wertigkeit der Zerfallsprodukte gearbeitet hat, hat ganz ähnliche Ansichten ausgesprochen. Der Unterschied besteht darin, daß er die Wirkung der β-Strahlenumwandlung als das Gegenteil jener der α-Strahlenumwandlung, oder als zu dieser „polar“, ansieht, so daß die Wertigkeit nach einer β-Strahlenumwandlung um zwei zunimmt.

Dieselben Fragen hat auch Herr K. Fajans[2]), der sich mit der Entwicklung unserer Kenntnisse von den Zweigreihen beschäftigt hat, sehr klar erörtert. Seine Arbeit habe ich aber erst nach der Abfassung der vorliegenden Mitteilung erhalten. Herr Fajans nimmt die hier befürwortete Auffassung an, daß das periodische Gesetz der Ausdruck für den periodischen Charakter radioaktiver Umwandlungen ist, und nimmt einige der übrigen in der vorliegenden Arbeit behandelten Punkte vorweg.

Ich habe den Russellschen Zusatz zu meiner α-Strahlenregel in bestimmterer Form angenommen. Bei einer α-Strahlenumwandlung nimmt die Ordnungszahl der Gruppe stets um zwei ab, und bei einer β-Strahlenumwandlung nimmt sie stets um eins zu.

Wir wollen zunächst die Radiumreihe von der Emanation an bis zum Endprodukt mit der beim C-Gliede einsetzenden Nebenreihe betrachten. Diese Nebenreihen sind jetzt ziemlich klar, dank den Arbeiten von Barratt, Marsden und Darwin über die Thoriumreihe und denen von Makower und Fajans über die Radiumreihe, und da ich sie vom Standpunkte der Theorie des mehrfachen Zerfalls im „Annual Report on Radioactivity for 1912“ ausführlich besprochen habe[3]), brauche ich sie hier nicht weiter zu behandeln.

1) Phys. Zeitschr. **14**, 49, 1913.
2) Phys. Zeitschr. **14**, 131, 136, 1913.
3) Annual Reports of Progress of Chemistry, Chem. Soc. 1912.

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \nearrow^{\beta} C' \xrightarrow{\alpha} D \xrightarrow{\beta} E \xrightarrow{\beta} F \xrightarrow{\alpha} G \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; \text{VI} \quad \text{IV} \quad \text{V} \quad \text{VI} \quad \text{IV} \\
\underset{0}{Em} \rightarrow \underset{\text{VI}}{A} \rightarrow \underset{\text{IV}}{B} \xrightarrow{\beta} \underset{\text{V}}{C} \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \searrow^{\alpha} \underset{\text{III}}{C_2} \xrightarrow{\beta} \underset{\text{IV}}{?}
\end{array}
$$

Radiumreihe.

Abgesehen davon, daß wir Polonium (*RaF*) bestimmt als das homologe Produkt zu Tellur und Radium *D* als untrennbar von Blei erkannt hatten, wußten wir von der Chemie der übrigen Glieder praktisch nichts. Ehe vor kurzem v. Hevesy[1]) den Vorgang vom elektrochemischen Standpunkte aus erforscht hatte, war auf Grund der v. Lerchschen Regel und der leichten Abscheidbarkeit auf Metallen der Eindruck allgemein geworden, daß sie mit den Edelmetallen verwandt sein könnten.

Nach Herrn Flecks Ergebnissen verläuft die Reihe folgendermaßen: *A*, unbekannt; *B*, Blei; *C*, Wismut; *C'*, unbekannt; *D*, Blei; *E*, Wismut; *F*, Polonium; *G*, Blei. Die bekannten Glieder stehen mit der Regel über die Aussendung von α- und β-Teilchen in Einklang, und wenn wir die Regel auf jene Glieder ausdehnen, deren Chemie wir noch nicht kennen, so ergibt sie für die Glieder der Familien der aufeinanderfolgenden Glieder: *A*, VI; *B*, IV; *C*, V; *C'*, VI; *D*, IV; *E*, V; *F*, VI; *G*, IV. Wenn wir nun die Regel anwenden, daß, wenn ähnliche Gruppen wiederkehren, die Elemente nicht nur ähnlich, sondern auch untrennbar sind, so können wir voraussagen, daß hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens die beiden unbekannten Substanzen *RaA* und *RaC'* von Polonium nicht zu trennen sein werden. Diese Voraussage läßt sich betreffs des *RaC'* nicht nachprüfen, da die Periode dieses Körpers auf nur 10^{-6} Sekunden geschätzt wird. Was aber das *RaA* betrifft, so muß es möglich sein, sie zu prüfen, und das geschieht gegenwärtig. Was die Zweigreihe angeht, die schwierig zu untersuchen ist, weil von 10000 Atomen nur etwa drei diesen Weg wählen, so können wir voraussagen, daß C_2 in der dritten Familie steht und, wie wir weiter unten erörtern werden, von Thallium nicht zu trennen sein wird. Das Endprodukt der Zweigreihe ist wiederum Blei. Die Atomgewichte der beiden Endprodukte, die beide von Blei nicht zu trennen sind, sind ungefähr 206 bzw. 210.

Wenn wir die Thoriumreihe in ähnlicher Weise erörtern, so müssen wir bemerken, daß das als Thorium *D* bezeichnete Produkt nicht das

1) Phil. Mag. (6) **23**, 628, 1912.

Analogon zu Radium D ist, sondern zu Radium C_2, denn Thorium D wird aus Thorium C' gebildet, dem Produkt, das die α-Strahlen mit der größten bekannten Reichweite liefert und daher die kürzeste Lebensdauer besitzt, die wir kennen (sie wird auf 10^{-11} Sekunden geschätzt).

$$\underset{0}{Em} \xrightarrow{\alpha} \underset{VI}{A} \xrightarrow{\alpha} \underset{IV}{B} \xrightarrow{\beta} \underset{V}{C} \begin{cases} \xrightarrow{\beta} \underset{VI}{C'} \xrightarrow{\alpha} \underset{IV}{?} \\ \xrightarrow{\alpha} \underset{III}{D} \rightarrow \underset{IV}{?} \end{cases}$$

Thoriumreihe.

Es ist kaum erforderlich, die Reihe im einzelnen zu erörtern. Thorium A und Thorium C' müssen von Polonium nicht trennbar sein, obwohl ihre Perioden zu kurz sind, um dies feststellen zu können. Beide Endprodukte, die im vorliegenden Falle im Verhältnis 65 : 35 gebildet werden, müssen von Blei untrennbar sein, und zwar ist das berechnete Atomgewicht dieses „Bleis“ in beiden Fällen 208,5. Thorium D muß sich, wie $Ra\,C_2$, als untrennbar von Thallium erweisen.

Die Aktiniumreihe, von der Emanation angefangen, ist genau analog, nur daß bislang noch keine Nebenreihe festgestellt worden ist. Wahrscheinlich wird sich das Vorhandensein einer solchen herausstellen, aber sie stellt vielleicht, wie beim Radium, nur einen unbedeutenden Bruchteil der zerfallenden Atome dar. Wenn wir annehmen, daß Aktinium dem Thorium analog ist, so sind wiederum beide Produkte nicht vom Blei zu trennen.

Die Reihen vor den Emanationen liefern, wie Herr Russell gezeigt hat, ebenfalls eine vollkommene Illustration für die Anwendbarkeit der Regeln in betreff der α- und β-Strahlenumwandlungen.

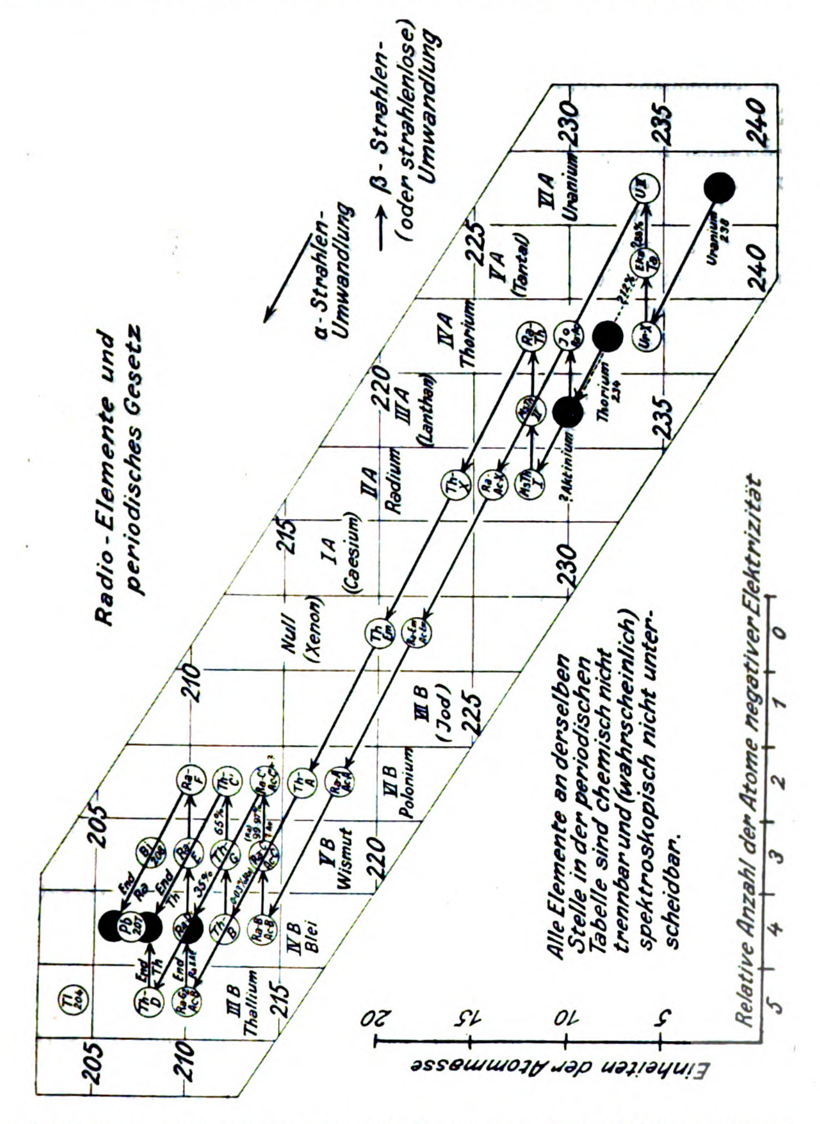
$$\underset{IV}{Io} \xrightarrow{\alpha} \underset{II}{Ra} \xrightarrow{\alpha} \underset{0}{Em} \xrightarrow{\alpha} \underset{VI}{Ra\,A} \xrightarrow{\alpha} \text{usf.}$$

$$\underset{IV}{Th} \xrightarrow{\alpha} \underset{II}{Ms\,Th\,I} \xrightarrow{\text{strahlenlos}} \underset{III}{Ms\,Th\,II} \xrightarrow{\beta} \underset{IV}{Ra\,Th} \xrightarrow{\alpha} \underset{II}{Th\,X} \xrightarrow{\alpha} \underset{0}{Em} \xrightarrow{\alpha} \underset{VI}{Th\,A} \xrightarrow{\alpha} \text{usf.}$$

$$\underset{III}{Ac} \xrightarrow{\text{strahlenlos}} \underset{IV}{Ra\,Ac} \xrightarrow{\alpha} \underset{II}{Ac\,X} \xrightarrow{\alpha} \underset{0}{Em} \xrightarrow{\alpha} \underset{VI}{Ac\,A} \xrightarrow{\alpha} \text{usf.}$$

In der Thoriumreihe hat Herr Fleck nachgewiesen, daß Mesothorium II, das einzige Glied, dessen Chemie unbekannt blieb, von Aktinium nicht zu trennen ist. Herr Cranston ist im hiesigen Institut gerade dabei, eine Untersuchung abzuschließen, bei der er erwiesen hat, daß Radiothorium das unmittelbare Produkt von Mesothorium II ist; das war eine Lücke, die bisher nicht ausgefüllt worden

war, und es ist deshalb wichtig, weil der Vater des Ioniums, das Produkt in der Uraniumreihe, das dem Radiothorium in der Thoriumreihe



entspricht, experimentell noch unbekannt ist. Die Aktiniumreihe ist der Thoriumreihe fast absolut analog, und Aktinium selbst entspricht dem Mesothorium *II*, von dem es nicht trennbar ist; der einzige Unter-

schied besteht darin, daß Aktinium strahlenlos ist, wie Mesothorium *I*, statt, wie Mesothorium *II*, β- und γ-Strahlen abzugeben. Fleck hat gezeigt, daß Radioaktinium, dessen Chemie unbekannt geblieben war, von Thorium nicht zu trennen ist. Russell und Chadwick haben die Abtrennung eines α-, β- und γ-Strahlen liefernden Körpers von Radioaktinium beschrieben; da wir aber nicht wissen, daß Radioaktinium γ-Strahlen liefert, und da es nur sehr weiche β-Strahlen abgibt, so erscheint es ratsam, weitere Ergebnisse abzuwarten.

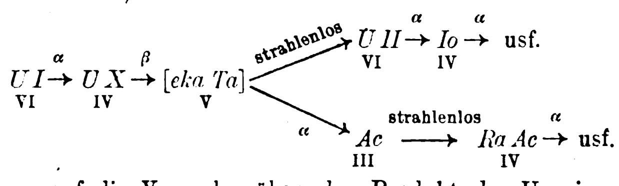
Die Radiumreihe vom Ionium an ist der Thoriumreihe vom Radiothorium an genau ähnlich, aber in der Verbindung zwischen Ionium und Uranium bleiben noch Lücken. Mit der Untersuchung dieses Teiles des Systems habe ich mich in den letzten zehn Jahren beschäftigt, und wenn meine Ergebnisse auch größtenteils negativ sind, so werden durch sie doch wenigstens viele Möglichkeiten ausgeschlossen. Wie Herr Russell und viele andere Forscher gezeigt haben, ist es klar, daß Uranium *X* das Produkt von Uranium *I* sein muß, und nicht, wie man bisher allgemein angenommen hat, von Uranium *II*. Das Produkt von Uranium *I* muß nämlich, da ein α-Teilchen ausgesandt wird, der vierten Gruppe angehören, und damit dieses beim Uranium *II* in die sechste Gruppe zurückgelangen kann, müssen zwei β-Strahlen- oder strahlenlose Umwandlungen erfolgen. In ähnlicher Weise muß das unbekannte Produkt des Uranium *X* der fünften Gruppe angehören, die sonst nirgends vertreten ist, und muß das Homologon zum Tantal sein. Wenn wir es „Ekatantal“ [*eka Ta*] nennen, so können wir mancherlei über seine Eigenschaften auf Grund allgemeiner Prinzipien und der Ergebnisse meiner Versuche über das Produkt des Uranium *X*[1]) voraussagen. Es kann nur dann α-Strahlen aussenden, wenn seine Periode außerordentlich lang ist. Wenn es keine α-Strahlen aussendet, muß sein Produkt in der sechsten Gruppe stehen. Demnach können wir mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit nach dem Vorgange Russells schreiben:

$$\underset{\text{VI}}{U\,I} \xrightarrow{\alpha} \underset{\text{IV}}{U\,X} \xrightarrow{\beta} \underset{\text{V}}{[eka\,Ta]} \xrightarrow[\quad]{\substack{\text{strahlenlos}\\ \text{oder } \beta}} \underset{\text{VI}}{U\,II} \xrightarrow{\alpha} \underset{\text{IV}}{Io} \xrightarrow{\alpha} \text{usf.}$$

Nun gehören die α-Strahlen erzeugenden Glieder sämtlich geradzahligen Familien an, mit Ausnahme der Fälle, in denen ein zweifacher Zerfall auftritt. Die *C*-Glieder, wie [*eka Ta*], gehören der fünften Familie an und erfahren eine zweifache Umwandlung, dergestalt, daß in dem einen Zweige auf eine β-Strahlenumwandlung eine α-Strahlen-

1) Phil. Mag. (6) **18**, 858, 1909; **20**, 342, 1910.

umwandlung folgt und in dem anderen Zweige auf eine α-Strahlenumwandlung eine β-Strahlenumwandlung. Man vermag kaum der Versuchung zu widerstehen, anzunehmen, daß eine solche α-Strahlenumwandlung beim [*eka Ta*] tatsächlich vor sich geht, und daß die strahlenlose Umwandlung in *U II* im einen Zweige, auf die dann die α-Strahlenumwandlung dieser Substanz folgt, gleichzeitig mit einer α-Strahlenumwandlung in Aktinium im anderen Zweige verläuft, das sich dann, wie bekannt, strahlenlos umwandelt:



Mit Bezug auf die Versuche über das Produkt des Uranium *X*, bei denen keine Zunahme der α-Strahlen während des Abklingens der β-Strahlen wahrgenommen werden konnte, mag darauf hingewiesen werden, daß eine sehr geringe Zunahme durch den gleichzeitigen Abfall der unablenkbaren β-Strahlen in dem gleichen Maße betont werden würde. Ferner lieferten alle Produkte nach dem Verschwinden der β-Strahlung α-Strahlen. Die ersten Produkte besaßen eine Aktivität, die zum großen Teile aus Aktinium bestand, aber in den zuletzt abgeschiedenen Produkten konnte dieser Bestandteil nur zu Anfang eben durch die Probe des aktiven Niederschlags nachgewiesen werden.

Ich habe einige ganz schwache Anzeichen dafür, daß Aktinium tatsächlich unter Vermittelung einer Übergangssubstanz aus Uranium *X* erzeugt wird. Das Aktinium, das in den beiden letzten Mengen von Uranium-*X*-Präparaten vorhanden war, die im Juni und September 1909 aus 50 Kilogramm Uranium abgeschieden worden waren, ist in einem Zeitraum von vier Jahren genau gemessen worden, und die Messungen lassen ein überaus geringes, aber regelmäßiges Anwachsen erkennen. In der nachstehenden Tabelle ist die Aktivität des aktiven Niederschlags angegeben, der zu verschiedenen Zeiten von den Präparaten erzeugt wurde:

Tage seit der Herstellung	328	432	829	1281
Vom aktiven Aktiniumniederschlag herrührende Aktivität (in Skalenteilen per Minute)	1,43 (?)	1,53	1,70	1,90

Die Effekte sind überaus schwach. Die Bedingungen bei der ersten Messung waren mit denen bei den anderen Messungen nicht streng

vergleichbar, und dies ist die Bedeutung des (?). Es liegt auf der Hand, daß noch weit längere Zeit verstreichen muß, ehe wir uns auf derartige Messungen zum Beweise für die Zunahme des Aktiniums verlassen können. Wenn das oben angegebene Schema richtig ist, so ist es sicher, daß die Periode des [*eka Ta*] sehr lang sein muß; da wir aber über die Periode des Aktiniums keinerlei Aufschlüsse besitzen, so ist es unmöglich, eine schätzungsweise Angabe zu machen. Inzwischen muß die sehr bestimmte Ansicht, die wir uns jetzt über die Natur des [*eka Ta*] bilden können, die Suche nach diesem fehlenden Element erleichtern und dazu führen, das Problem unmittelbarer zu beleuchten.

Ohne eine einzige Ausnahme, wenngleich einige Fälle noch untersucht werden müssen, findet sich die Regel bestätigt, daß alle die Glieder in allen drei Zerfallsreihen, die in derselben Familie stehen, nicht voneinander trennbar sind. Wenn bisher irgendein Platz im periodischen System unbesetzt war, so erschien das Radioelement, das zuerst als Inhaber dieses Platzes entdeckt wurde, als ein neuer Typus. Beispielsweise waren die Homologen des Bariums und des Tellurs vor den radioaktiven Forschungen unbekannt. Radium und Polonium erschienen als neue Typen, die vom Barium bzw. vom Tellur abgetrennt werden konnten. Aber die Produkte Radiothorium, Uranium X, Ionium und Radioaktinium in der vierten Gruppe nehmen einen Platz ein, der schon von dem bekannten Element Thorium eingenommen wird, und sind daher von Thorium nicht trennbar.

Wir sind daher in der Lage, vorauszusagen, daß Ekatantal vom Tantal trennbar sein wird. Aktinium wird sich ebenfalls als trennbar vom Lanthan erweisen, wie Giesel behauptet, aber noch nicht klar bewiesen hat.

Wenn wir durch die Gruppe Null hindurchgehen, so wird der Platz in der sechsten Gruppe, den zuvor Uranium eingenommen hatte, jetzt vom Polonium, in der fünften Gruppe vom Wismut, in der vierten vom Blei, in der dritten vom Thallium eingenommen. Das heißt, nach dem Durchgange durch die Gruppe Null begegnen wir einer gänzlich frischen Reihe von Typen, die in der gewöhnlichen periodischen Anordnung durch Teilung der Familien in Untergruppen A und B dargestellt wird. Wir können voraussagen, daß die A- und die C'-Glieder der aktiven Niederschläge vom Polonium nicht trennbar sein werden, und daß RaC_2 und ThD, möglicherweise auch AcD, nicht nur dem Thallium analog, sondern auch von ihm untrennbar sein werden.

Durch diese Ergebnisse wird erwiesen, daß fast jeder leere Platz im periodischen System zwischen Thallium und Uranium von untrenn-

baren Elementen wimmelt, deren Atomgewichte um mehrere Einheiten verschieden sind; und die Ergebnisse führen weiter unvermeidlich zu der Annahme, daß dasselbe auch für andere Teile des Systems gelten wird. Wie bereits früher dargetan worden ist, brauchen wir weiter nichts, um das Versagen aller früheren Versuche zu erklären, numerische Beziehungen zwischen den Atomgewichten zu erhalten. Die Ansicht, daß die Atommasse eine reale Konstante sei, durch welche sämtliche chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente festgelegt würden, wird auf das entschiedenste durch die Tatsache bekämpft, daß die Glieder, nachdem ein α-Teilchen von der Masse 4 ausgestoßen worden ist, später wieder zu dem ursprünglichen chemischen Typus zurückkehren.

Schließlich können wir voraussagen, daß sämtliche Endprodukte der drei Reihen, vermutlich sechs an der Zahl, deren berechnete Atomgewichte zwischen 210 und 206 liegen, vom Blei untrennbar sein müssen, das heißt, daß sie „Blei" sein müssen, also das Element, das in der internationalen Liste mit dem Atomgewicht 207,1 erscheint. Ich muß noch erwähnen, daß mir Herr Russell vor einem Jahre erzählte, er glaube, daß die Unstimmigkeit zwischen diesem Werte und dem aus dem Atomgewicht des Radiums durch Subtraktion von fünf α-Teilchen berechneten Werte (206,0) darauf beruhe, daß das Endprodukt des Radiums nicht Blei sei, sondern ein von diesem nicht trennbares Element. Es hat nach Vorstehendem den Anschein, daß sämtliche Endprodukte wahrscheinlich von Blei nicht trennbar sind, und daß „Blei" tatsächlich ein derartiges Gemisch ist, wie solche nach meiner früher geäußerten Ansicht unter den inaktiven Elementen vorkommen können.

Wenn wir annehmen, daß alles Blei auf der Welt als die Endprodukte der drei Zerfallsreihen in konstanten Mengenverhältnissen erzeugt wird, dann deutet das gefundene Atomgewicht 207,1 darauf hin, daß etwa die Hälfte aus dem Zerfall des Thoriums und die andere Hälfte aus jenem des Uraniums stammen mag. Es ist indessen kaum zweckmäßig, sich auf weitere Einzelheiten einzulassen, solange nicht die Konstanz des Atomgewichts des aus verschiedenen radioaktiven Mineralien stammenden Bleis experimentell nachgeprüft worden ist.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Glasgow, 18. Februar 1913.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 20. Februar 1913.)

Berichte.

Die Eigenschaften der Emanationen.

(Zusammenfassender Bericht.)

Von **G. v. Hevesy.**

1. Rutherford, Phil. Mag. **49**, 1. Jan. 1900; Owens, Phil. Mag. 360, Okt. 1899; The History of the Cavendish Laboratory, London 1910, 183.
2. Rutherford und Soddy, Phil. Mag. **5**, 441 und 576, 1903; Rutherford, dieses Jahrb. **1**, 107, 1904; Ramsay, dieses Jahrb. **1**, 127, 1904 und C. R. **138**, 1388, 1904; Dorn, Abhandlungen der Naturforscher-Gesellschaft Halle a. S. **22**, 155, 1900.
3. Sella und Pochettino, Rend. R. Accad. dei Lincei **11**, 527, 1902; J. J. Thomson, Phil. Mag. **4**, 352, 1902; Nat. **18**, 90, March 1903; Himstedt, Ber. Naturf.-Ges. Freiburg i. B. März 1903; Himstedt, dieses Jahrb. **1**, 141, 1904.
4. Rausch v. Traubenberg, Phys. Zeitschr. **5**, 130, 1904.
5. Mache, Wiener Ber. **113**, 1329, 1904; Hofmann, Phys. Zeitschr. **6**, 337, 1905; Kofler, Phys. Zeitschr. **9**, 6, 1908; Mache u. Rimmer, Phys. Zeitschr. **7**, 617, 1906; Kofler, Wien. Ber. **121**, 2169, 1912.
6. Ramstedt, Le Rad. **8**, 253, 1911; Boyle, Phil. Mag. **22**, 840, 1911, Mache und Sueß, Wien. Ber. **121**, 171, 1913; Ramsauer und Holthusen, Heidelberg. Ber., 3. Abh. S. 22, 1913.
7. Klaus, Phys. Zeitschr. **6**, 820, 1905; Boyle, Macdonald Physics Building Bull. **1**, 52, 1910.
8. Hevesy, Phys. Zeitschr. **12**, 1214, 1911; J. of phys. Chem. **16**, 429, 1912.
9. Ebler und Fellner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **73**, 14, 1911; Mme. Curie, Radioactivité I, 258.
10. Bunzl, Wien. Ber. **115**, 21, 1906; Rutherford, Nature **74**, 634, 1906; Manch. Proc. **53**, 38, 1908; Boyle, Phil. Mag. **17**, 389, 1909 und Macdonald Physics Building Bull. **1**, 52. 1910; Satterly, Phil. Mag. **20**, 778, 1910; Hevesy, Phys. Zeitschr. **12**, 1222, 1911; Dewar, Proc. Roy. Soc. **74**, 122, 1904; Nat. **75**, 6, 1906.
11. Curie, Radioactivité I, 273; Kolowrat, Le Rad. **4**, 317, 1907; **6**, 321, 1909; **7**, 266, 1910; Herchfinkel, C. R. **149**, 276, 1909; Holthusen, Heidelberg. Ber., 16 Abh. 1912. S. 19; Boltwood, Phys. Zeitschr. **7**, 489, 1908; St. Meyer und Heß, Wien. Ber. **121**, 622, 1912; Hevesy, Phys. Zeitschr. **12**, 1213, 1911; J. of phys. Chem. **16**, 451, 1912.
12. Rutherford und Miß Brooks, Trans. Roy. Soc. Canada 1901; Chem. News 1902.
13. Curie und Danne, C. R. **136**, 1314, 1903; Chaumont, Le Rad. **6**, 284, 1909.

14. Rutherford, Radio-Activity 1905, 275; Ruß, Phil. Mag. **17**, 540, 1909; Bruhat, C. R. **142**, 48, 1909; Le Rad. **6**, 67, 1909; Debierne, Le Rad. **4**, 213, 1907; Mc. Lennan, Phys. Rev. **30**, 660, 1910; Miß Leslie, Phil. Mag. **24**, Okt. 1912; Eckmann, dieses Jahrb. **9**, 177, 1912; J. J. Thomson, Cambrid. Proc. **15**, 377, 1909.
15. Wallstabe, Phys. Zeitschr. **4**, 721, 1903.
16. Makower, Phil. Mag. **9**, 56, 1905; Perkin, Americ. Journ. of Sc. **17**, 320, 1908; Bumstead und Wheeler, Phil. Mag. 1904, 271.
17. Debierne, C. R. **150**, 1740, 1910; Miß Leslie, C. R. **153**, 328, 1911; Loving, Chem. News **104**, 59, 1911.
18. Gray und Ramsay, J. chem. Soc. **95**, 1073, 1909; Zeitschr. phys. Chem. **70**, 116, 1910; Gray und Ramsay, C. R. **151**, 126, 1910; Ann. Chim. phys. **21**, 145, 1910; Proc. Roy. Soc. **87**, 536, 1910; dieses Jahrb. **8**, 5, 1911; Soddy, Nature **82**, 188, 1909; Rudorf, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 748, 1909.
19. Bericht des Atomgewichtskomitees, Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, 500, 1912.
20. Rutherford und Soddy, Phil. Mag. Nov. 1902; Boyle, Phil. Mag. **21**, 722, 1911; Ruß und Makower, Le Radium **6**, 182, 1909; Curie, Société de Physique 1903.
21. Gray und Ramsay, Proc. Chem. Soc. **26**, 82, 1909; Rutherford, Nature Febr. 1909; Phil. Mag. **17**, 724, 1909; Laborde, Le Rad. **7**, 294, 1910; Boyle, Phil. Mag. **20**, 955, 1910.
22. Rutherford und Soddy, Phil. Mag. Mai 1903; Kinoshita, Phil. Mag. **16**, 121, 1908; Henriot, Le Rad. **5**, 41, 1908; Goldstein, Verh. deutsch. phys. Ges. **5**, 392, 1903.
23. Ramsay und Collie, Proc. Roy. Soc. **73**, 470, 1904; Indrikson, Phys. Zeitschr. **5**, 214, 1904; Cameron und Ramsay, Proc. Roy. Soc. **81**, 210, 1908; Rutherford und Royds, Phil. Mag. **16**, 314, 1908; Royds, Phil. Mag. **17**, 202 und 656, 1908; Proc. Roy. Soc. **82**, 22, 1908.
24. Soddy, Chem. News. **107**, 98, 1913; dieses Jahrb. **10**, 195, 1913.

1. Einleitung und chemische Eigenschaften.

Von den kurzlebigen Radioelementen sind die Emanationen im Laufe der zwölf Jahre, die seit der Entdeckung (1) der zuerst erkannten, der Thoriumemanation, verflossen sind, am erfolgreichsten untersucht worden. Die gasförmige Natur der Emanationen erleichterte ihre Untersuchung und den vom Standpunkte der Umwandlungstheorie äußerst wichtigen Nachweis, daß die Emanationen — also auch das erste Umwandlungsprodukt des Radiums, die Radiumemanation — unzweideutig neue Elemente darstellen. Die Erkenntnis, daß die Wässer und Erdgase, insbesondere die Heilquellen Radiumemanation enthalten, gab weiteren Anstoß, um die physikochemischen Eigenschaften, insbesondere die Löslichkeitsverhältnisse der Emanation, zu untersuchen.

Versuche, die Emanationen in Verbindungen zu zwingen, scheiter-

ten gänzlich (2). Eine mehrstündige Funkenentladung durch ein Gemisch von Sauerstoff und Radiumemanation beeinflußte die Emanation nicht, auch traten hocherhitzte Erdalkalimetalle, die ja mit allen Gasen, die der Argongruppe ausgenommen, reagieren, in keine Verbindung mit der Emanation des Radiums bzw. Thoriums. So müssen wir die Radium- und Thoriumemanation der Gruppe der Edelgase zuteilen; daß auch die Aktiniumemanation, welche wegen ihrer kurzen Periode chemischen Versuchen nicht unterworfen werden konnte, in diese Gruppe gehört, folgt aus anderweitigen, näher noch zu erörternden Beobachtungen.

Es sind demnach mehr die physikalischen Eigenschaften der Emanationen, welche wir im folgenden besprechen werden, 1. die am erschöpfendsten untersuchten Löslichkeitsverhältnisse in Flüssigkeiten, 2. die Absorption durch feste Körper, 3. die Diffusion durch flüssige und gasförmige Phasen, 4. das Atomgewicht, 5. die Kondensation und das Gefrieren, 6. das Spektrum der Emanationen.

2. Die Löslichkeit der Emanationen in Flüssigkeiten.

Die Löslichkeit der Radiumemanation.

Sella und Pochettino, J. J. Thomson und F. Himstedt (3) fanden gleichzeitig, daß Luft beim Durchblasen durch Leitungswasser eine erhöhte Leitfähigkeit erhält. J. J. Thomson zeigte, daß die beim Durchleiten durch Wasser aktivierte Luft sich so verhält, als sei ihr ein radioaktives Gas beigemischt. Diese Versuche bewiesen, daß die Radiumemanation in Wasser löslich ist. Die erste quantitative Ermittlung der Löslichkeit führte Rausch v. Traubenberg (4) aus, er leitete die emanationshaltige Luft so lange durch ein bestimmtes Wasservolumen hindurch, bis der Emanationsgehalt der Luft nicht mehr abnahm. Aus dem Volumen der Luft (v), aus dem des Wassers (V) und aus dem Emanationsgehalt der beiden Phasen ließ sich der Verteilungskoeffizient (η) der Emanation zwischen Luft und Wasser nach der Formel $\eta = \frac{E_L V}{E_W v}$ berechnen. Er fand bei Zimmertemperatur $\eta = 0{,}34$.

Sprechen wir über die Löslichkeit der Emanation, so ist darunter stets der Verteilungskoeffizient der Emanation zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase zu verstehen. Diese Ausdrucksweise ist eine eindeutige, denn wie aus den Versuchen von R. W. Boyle hervorgeht, ist der Verteilungskoeffizient der Emanation zwischen Luft und Wasser derselbe, wie zwischen Wasserstoff und Wasser, Kohlensäure und Wasser,

oder Kohlenoxyd und Wasser, hängt also allein von der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur ab.

Die Sättigungslöslichkeit der Emanation, d. h. die maximale Emanationsmenge, die sich bei einer bestimmten Temperatur in Wasser löst — den Verteilungskoeffizienten der Emanation zwischen Wasser und Emanation unter Atmosphärendruck —, zu bestimmten, wurde nie versucht, da bis jetzt kaum jemand über mehr als $^1/_2$ cbmm Emanation verfügte.

Rausch v. Traubenberg, wie auch Mache, Hofmann bzw. Kofler (5), die gleichfalls die Verteilung der Emanation zwischen Luft und Wasser ermittelten, benützten kleine Emanationsmengen und hatten entsprechend die Emanation in die Ionisierungskammer des Emanationselektroskops überzuführen, wo sie dann die durch die α-Strahlen hervorgerufene Ionisation maßen. In der neueren Zeit sind dann Löslichkeitsbestimmungen mit größeren Emanationsmengen (bis 10 Millicuries) ausgeführt worden. Eva Ramstedt und R. W. Boyle (6) waren bereits in der Lage, den Emanationsgehalt der Luft, nachdem letztere gründlich mit der Flüssigkeit geschüttelt wurde, durch Messung der γ-Strahlen, des aus diesem entstandenen *RaC*, zu ermitteln, ohne die Emanation in die Ionisierungskammer überzuführen. Daß die älteren Messungen so verschiedene Werte ergaben (siehe Tabelle 1), kommt hauptsächlich daher, daß die meisten Forscher sich begnügt haben, den Versuch bei „Zimmertemperatur" auszuführen, ohne die Temperatur genau zu messen,

Tabelle 1a.
Der Verteilungskoeffizient der Radiumemanation zwischen Wasser und Luft.

Verfasser	η
Rausch v. Traubenberg	0,33—0,36
Mache	0,30—0,33
Hofmann	0,275 (20°)
Kofler	0,283 (17,5°)
Ramstedt	0,285 (18°)
Boyle	0,280 (17,6°)

der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist jedoch, wie Hoffmann[1]), Kofler und Boyle fanden, ein außerordentlich hoher und beträgt bei Zimmertemperatur pro Grad 3,9 Proz.

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit zeigt die Tabelle 1b; wir sehen, daß bei 70° Wasser kaum $^1/_4$ der Emanationsmenge auf-

1) Phys. Zeitschr. **6**, 695, 1905, enthält die Korrektur der älteren Angaben von Hoffmann (Phys. Zeitschr. **6**, 337, 1905.

zunehmen vermag, welche sich im ersteren bei 0° löst. Oberhalb 70° ist nach den Messungen von Kofler die Löslichkeit nahe unabhängig von der Temperatur, unterhalb von 70° läßt sich die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur durch die folgende empirische, von St. Meyer[1]) herrührende Formel darstellen: $\eta = 0{,}108 + 0{,}41\ e^{0{,}0508\,t}$ (reduziert auf Wasser von der Dichte 1).

Tabelle 1b.

Temp.	Verteilungskoeffizient der *Ra*-Em. zwischen Wasser und Luft	Temp.	Verteilungskoeffizient der *Ra*-Em. zwischen Wasser und Luft
0°	0,506	34,8	0,176
4,3	0,424	35,2	0,170
5,7	0,398	39,1	0,160
10,0	0,340	51	0,138
14,0	0,303	60	0,127
17,6	0,280	74	0,112
20,0	0,245	79	0,111
26,8	0,206	82	0,111
31,6	0,193	91	0,108

Salzzusatz zum Wasser erniedrigt die Löslichkeit der Emanation. Nach Koflers Messungen ergab eine Probe aus dem Adriatischen Meere (spez. Gewicht 1,028) bei 18° den Wert $\eta = 0{,}165$, nach Boyles Messungen zeigte sich die Löslichkeit in Seewasser von Wales vom spezifischen Gewichte 1,022 um 16 Proz. geringer als im destillierten Wasser, und Kofler fand für eine gesättigte Kochsalzlösung den kleinen Verteilungskoeffizienten von 0,042 bei 18°. Letzterem verdanken wir eine systematische Untersuchung der Löslichkeit der Emanation in verschiedenen Salzlösungen, die zu dem Ergebnisse führten, daß von Lösungen desselben spezifischen Gewichts, die das Salz mit dem höheren Molekulargewicht enthaltende, das größere Lösungsvermögen zeigt, und daß mit zunehmender Zahl der gelösten Salzmoleküle die Absorptionsfähigkeit der Lösung abnimmt. In Rohrzuckerlösungen ist die Absorptionsfähigkeit nahe proportional der Zuckerkonzentration, nicht so in Lösungen von Elektrolyten, die letzteren üben eine mit der Konzentration stärker zunehmende Löslichkeitsverminderung aus; nach Kofler soll die Vermehrung der Zahl in der Lösung vorhandenen selbständigen Teile (Molekül und Ionen) den für die Absorption in der Lösung freien Raum und so auch die Absorptionsfähigkeit der Lösung vermindern.

1) Persönliche Mitteilung.

Die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes.

Den Beweis der genauen Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für die Lösungen der Radiumemanation in Wasser erbrachte Boyle, nachdem diese durch die Versuche Rausch v. Traubenbergs bereits nahegelegt worden ist. Boyle variierte den Druck der emanationshaltigen Luft von 9 bis 183 cm *Hg* und den Emanationsgehalt von 1,81 bis 0,017 Millicurie pro cm^3, entsprechend $3{,}10^{13}$ bis $3{,}10^{11}$ Molekülen der Radiumemanation pro cm^3; ferner ersetzte er die Luft durch Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlendioxyd bzw. Kohlenoxyd. Boyles Ergebnisse sind aus der Tabelle 2 zu ersehen.

Tabelle 2.

Druck der Luftphase in cm *Hg*	T. = 14° Emanation-Konzentration pro cm^3 Luft	Löslichkeitskoeffizient
183	1,81 Millicurie	0,301
145	0,076 „	0,299
81,6	0,41 „	0,300
76,0	0,44 „	0,300
62,0	0,017 „	0,309
36,8	0,21 „	0,303
14,7	0,20 „	0,307
9,0	0,041 „	0,302

Die Löslichkeit der Radiumemanation in organischen Flüssigkeiten.

Organische Lösungsmittel haben ein Lösungsvermögen für Radiumemanation, das in allen Fällen — bis auf den des Glyzerins — das Lösungsvermögen des Wassers vielfach übersteigt. Toluol (nach Hoffmann beträgt bei $+20^0$ $\eta = 11{,}8$, bei -79^0 $\eta = 66{,}7$), Chloroform, insbesondere jedoch Schwefelkohlenstoff, sind die besten Lösungsmittel der Emanation, im Falle des letzteren beträgt der Verteilungskoeffizient 23, ist demnach das 67fache von dem für Wasser gefundenen.

Die Tabelle 3 enthält die von Ramstedt ermittelten Löslichkeiten, ferner deren Temperaturkoeffizient, beide zeigen sich viel größer als die der übrigen Gase, für welche der Verteilungskoeffizient in keinem Falle 3 übersteigt.

Den vom medizinischen Standpunkt wichtigen Verteilungskoeffizienten der Emanation zwischen Blut und Luft bei 37° ermittelten vor kurzem Mache und Sueß bezw. Ramsauer und Holthusen (6), nach dem Schüttelverfahren wurde für η der Wert 0,42 bezw. 0,31 erhalten, durch Verbrennung des Blutes und Messung der dabei abgegebenen Emanationsmenge erhielten jedoch die ersteren den wesentlich höheren Wert von 1,1.

Tabelle 3.

Lösungsmittel	Löslichkeit bei 18°	Löslichkeit bei 0°	Temperaturkoeffizient der Löslichkeit
Glyzerin	0,21	—	—
Wasser	0,285	0,52	0,031
Anilin	3,80	4,43	0,0130
Alkohol	6,17	8,28	0,0163
Azeton	6,30	7,99	0,0153
Äthylazetat	7,35	9,41	0,0174
Paraffinöl	9,20	12,6	—
Amylalkohol (Boyle)	9,31	—	—
Benzol	12,02	—	—
Xylol	12,75	—	—
Toluol	13,24	18,4	0,0193
Chloroform	15,08	20,5	0,0182
Äther	15,08	20,9	0,0184
Hexan	16,56	23,4	0,0203
Zyklohexan	18,04	23,4	—
Schwefelkohlenstoff	23,14	33,4	0.0210

Mannigfaltige Versuche, einen Zusammenhang zwischen dem Lösungsvermögen für die Emanation und der chemischen Konstitution des Lösungsmittels zu finden, sind ergebnislos verlaufen, doch scheint — worauf Dr. H. Schrader den Referenten aufmerksam machte — ein Zusammenhang zwischen dem Lösungsvermögen und der Dielektrizitätskonstante vorhanden zu sein. Bis auf wenige Ausnahmen steigt das Lösungsvermögen mit sinkender Dielektrizitätskonstante, ferner steigt mit sinkender Temperatur die Löslichkeit und sinkt die Dielektrizitätskonstante. In der Tabelle 4 stellen wir neben den nach steigendem Lösungsvermögen geordneten Lösungsmitteln die nach abnehmender Dielektrizitätskonstante geordneten zusammen.

Die Löslichkeit der Thorium- und Aktiniumemanation.

Die Ermittlung der Löslichkeit der Radiumemanation geschah stets nach der oben geschilderten statischen Methode, man schüttelte die Flüssigkeit mit emanationshaltiger Luft, bis vollständige Verteilung der Emanation zwischen den zwei Phasen eintrat, und ermittelte danach die noch vorhandene Aktivität der Luft bzw. der Flüssigkeit. Bei der Ermittlung der Löslichkeit der Thoriumemanation nach dieser Methode erschwert die kurze Periode dieses Produktes, die kaum eine Minute beträgt, die Ausführung der Versuche; da jedoch, wie Klaus (7) fand, eine praktisch vollkommene Verteilung der Thoriumemanation zwischen Luft und kräftig geschütteltem Petroleum bereits nach anderthalb Minuten stattfindet, also nach einer Zeit, wo noch 30 Proz. der ursprünglich anwesenden Emanation unzerfallen vorhanden ist, konnte er noch die Löslichkeit der Thoriumemanation in Wasser und Petroleum nach der Schüttelmethode ermitteln.

Die Halbwertzeit der Aktiniumemanation beträgt nur 3,9 sec, und demnach ist die Anwendung der „Schüttelmethode" in diesem Falle gänzlich aussichtslos, Hevesy (8) ermittelte deshalb die Löslichkeit der Aktiniumemanation in verschiedenen Flüssigkeiten nach einer dynamischen „Strömungsmethode". Die Grundlage dieser Methode ist die folgende: Läßt man einen emanationshaltigen Luftstrom durch eine Flüssigkeit rieseln, so wird ein Teil der Emanation von der letzteren absorbiert, und die Verminderung der Aktivität des Luftstroms bietet ein Maß der absorbierten Emanationsmenge. Schalten wir eine absorbierende Flüssigkeit zwischen die Quelle der Emanation und der Ionisierungskammer des Elektroskops, so kommt das auf dasselbe heraus, wie wenn wir den Weg der Emanation, oder die Zeit, welcher die Emanation bedarf, um von ihrer Quelle in die Ionisierungskammer zu gelangen, verlängert hätten. Ist die beobachtete Aktivität im Falle einer nicht absorbierenden Flüssigkeit $Je^{-\lambda t}$ — wo t die Zeit bedeutet, welcher die Emanation bedarf, um die Ionisierungskammer zu erreichen —, so wird sie im Falle einer absorbierenden Flüssigkeit $Je^{-\lambda t'}$, und $Je^{-\lambda t'}$ bzw. t' wird zum qualitativen Maße der Löslichkeit.

Die Tabelle 3 enthält nach zunehmender Lösungsfähigkeit für die drei Emanationen geordnet verschiedene Flüssigkeiten; wie aus ihr ersichtlich, ist diese Reihenfolge im Falle aller drei Emanationen dieselbe, woraus auf die nahe chemische Verwandtschaft der drei Emanationen geschlossen wurde. Da die Radiumemanation in die Reihe der Edelgase gehört, müssen wir die Emanation des Thoriums und des Aktiniums auch in diese Gruppe einteilen.

Tabelle 4.

Die Löslichkeit der Radiumemanation nimmt zu in der Reihenfolge: (Ramstedt)	Die der Thorium-emanation: (Boyle)	Die der Aktinium-emanation: (Hevesy)	Dielektrizitäts-konstante der Flüssigkeit
Wäßrige Salzlösungen .	Wäßrige Salzlösungen	Wäßrige Salzlösungen	—
Konz. Schwefelsäure. .	Konz. Schwefel-säure	Konz. Schwefel-säure	—
Wasser.	Wasser	Wasser	80
Anilin	—	—	7,3 (!)
Äthylalkohol	Äthylalkohol	Äthylalkohol	25,8
Amylalkohol.	—	Amylalkohol	16
Azeton	—	Azeton	25
Benzaldehyd.	—	Benzaldehyd	14
Benzol	—	Benzol	2,3
Toluol	—	Toluol	2,4
Chloroform	—	—	5,2 (!)
Äther	—	—	4,3 (!)
Petroleum.	Petroleum	Petroleum	2,0
Hexan	—	—	1,9
Schwefelkohlenstoff . .	—	Schwefel-kohlenstoff	2,6

Den absoluten Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Luft ermittelte Hevesy bei Zimmertemperatur (16°) zu ungefähr 2, letzterer ist demnach größer als der für Thorium-, der 1, und der für Radiumemanation, der 0,28 beträgt. Im Gegensatz zu der Ermittlung der oben erwähnten relativen Löslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten, die von jeder Hypothese unabhängig ist, diente hier als Grundlage der Berechnung die folgende Annahme: Tritt ein vertikaler schmaler aktiniumemanationshaltiger Luftzylinder durch eine Flüssigkeitssäule hindurch, so findet momentan Verteilungsgleichgewicht der Emanation zwischen der Grenzschicht der Flüssigkeits- und der Luftphase statt, da in der letzteren nur wenige Emanationsmoleküle eingebettet sind. Nun diffundiert die Emanation aus der Grenzschicht ins Innere der Flüssigkeit, doch wie sich aus der Diffusionskonstante und der Periode der Emanation leicht rechnerisch zeigen läßt, wird die Emanation praktisch durch Diffusion nicht weiter als 0,01 cm von der Grenzschicht gelangen können. In die Hauptmenge der Flüssigkeit wird überhaupt keine Emanation kommen, die aufgelöste Menge wird von der Länge des Flüssigkeitszylinders allein abhängen, nicht etwa

von ihrem Durchmesser — was das Experiment durchaus bestätigte — und das Verteilungsgleichgewicht zwischen den zwei Phasen wird sich sehr schnell einstellen.

3. Die Absorption der Emanationen durch feste Substanzen.

Kolloidale Substanzen, wie z. B. kolloidale Kieselsäure, feste organische Körper, wie z. B. Fette, besonders jedoch schwefelhaltige Substanzen wie Gummi absorbieren die Emanationen (9). Auch Metalle adsorbieren etwas Emanation, was zur Folge hat, daß beim Messen der Halbwertzeit von Radiumemanation, die eine dünne, auf einer Metallplatte ausgebreitete Substanzschicht abgibt, stets zu kleine Werte der Halbwertzeit erhalten werden.

Wir wollen vorausschicken, daß die scheinbar hohe Absorbierbarkeit der Emanationen keine spezifische Eigenschaft der letzteren ist, und daß aller Wahrscheinlichkeit nach alle Gase, falls in so geringer Menge nachweisbar, in ähnlich kleiner Konzentration vorhanden, dasselbe Verhalten zeigen würden. Es geht das am klarsten hervor, wenn man die ausführlich untersuchte Absorption der Emanationen durch Kohle, welche zuerst von Bunzl beobachtet wurde, betrachtet (10).

Rutherford brachte 0,8 g von absorbierten Gasen befreite Kokusnußkohle bei -150^0 mit 0,05 mm^3 Radiumemanation zusammen, welche von der Kohle völlig absorbiert wurde. Bei -50^0 enthielt die Kokusnußkohle noch über 40 Proz. der ursprünglich absorbierten Emanation, 60 Proz. wurden dem Rezipienten von 50 ccm abgegeben. Bei 19^0 verteilte sich die Emanation gleichmäßig zwischen den zwei Phasen, bei 100^0 enthielt die Kohle nur noch 19 Proz. der Emanation, und bei 400 bis 500^0 zeigte letztere kein Absorptionsvermögen mehr für die Radiumemanation.

Nach den Beobachtungen von St. Meyer absorbiert die Tierkohle viel weniger Emanation als die Pflanzenkohle, wogegen von der ersteren viel mehr von den kurzlebigen Zerfallsprodukten der Emanation aufgenommen wird.

Die Absorption der Thoriumemanation durch Kohle untersuchte Boyle mit Hilfe einer Strömungsmethode. Er ließ die emanationshaltige Luft durch eine einmal mit Sand, das andere Mal mit Kokusnußwürfelchen gefüllte Röhre hindurch in die Ionisierungskammer eines Emanationselektroskops streichen; die Differenz der in den beiden Fällen beobachteten Ionisationen diente als Maß der absorbierten Emanationsmenge.

Hevesy untersuchte nach einer ähnlichen Methode die Absorption

der Aktiniumemanation durch Kokusnußkohle und berechnete die unteren Grenzen der Verteilungskoeffizienten zwischen der Kohle, wie sie aus der Tabelle 5 ersichtlich sind. Da nicht das ganze Volumen der Kohle, sondern hauptsächlich die Oberflächenschicht absorbiert, kann man hier nicht in demselben Sinne vom Verteilungskoeffizienten sprechen, wie bei der Absorption der Emanationen durch Flüssigkeiten, doch kann man die untere Grenze eines solchen Verteilungskoeffizienten berechnen und mit denen der übrigen Gase anschaulich vergleichen. Die letzteren zeigen sich durchaus viel kleiner, doch ist wieder der kleine Partialdruck der Emanationen, der bei Rutherfords Versuchen 10^{-7}, bei Hevesys 10^{-14} betrug, für die Abweichung verantwortlich. Das sogenannte „Adsorptionsgesetz" lautet $\alpha = \chi p^{\frac{1}{n}}$, wo χ und $\frac{1}{n}$ Konstanten sind, nun ist — mit der Ausnahme von Wasserstoff — $\frac{1}{n}$ stets kleiner als 1, was so viel bedeutet, daß mit abnehmendem Partialdrucke der Verteilungskoeffizient zwischen der Kohlen- und der Gasphase stets zunimmt. Extrapolieren wir die für die Emanation bei sehr geringem Partialdrucke gefundenen Verteilungskoeffizienten auf Atmosphärendruck, so genügt es schon, für $\frac{1}{n}$ einen von 1 nur wenig

Tabelle 5.

Gas	Temperatur	Verteilungskoeffizient zwischen Kohle u. Gas	Beobachter
Kohlensäure	0°	21	Dewar
Sauerstoff	0°	18	
Stickstoff	0°	15	
Argon	0°	12	
Wasserstoff	0°	4	
Helium	0°	2	
Aktiniumemanation	18°	> 20	Hevesy
Thoriumemanation	18°	> 50	Boyle
Radiumemanation	10°	100	Rutherford

abweichenden Wert — etwa 0,9 — anzunehmen, um zu Verteilungskoeffizienten derselben Größenordnung zu gelangen, wie etwa die von Dewar für gewöhnliche Gase ermittelten und gleichfalls in der vorstehenden Tabelle 5 erhaltenen Werte.

Die Abgabe der Emanation.

Auch die Frage nach der Emanationsfähigkeit von Radium, Thorium bzw. Aktiniumsalzen soll hier erörtert werden. Über diese Frage sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden (11), insbesondere in den ersten Jahren der radioaktiven Forschung, wo deren theoretische Grundlagen noch nicht geklärt waren. Es wurde indessen der sichere Nachweis erbracht, daß die Emanationsproduktion unabhängig ist von der Verbindung, in welcher sich das Radium, Thorium usw. befindet, und daß, wenn dieselbe Radiummenge in verschiedenen Verbindungen verschiedentlich emaniert, das an rein mechanischen Hindernissen liegt, welche die Entfernung der gebildeten Emanation nicht gestatten und teilweise auch an der Absorption der Emanation durch das Salz.

So geben vorher geglühte oder geschmolzene und sorgfältig getrocknete Salze viel weniger Emanation ab als feuchte, die ersteren geben nach den Beobachtungen Holthusens bei Zimmertemperatur in Glas eingeschmolzen weniger als 1 Proz. der Emanation ab, im Falle dünner Schichten gelockerter Pulver wird jedoch bis etwa 30 Proz. der gesamten Emanationsmenge vermißt und durch Feuchtigkeit wird die Emanierungsfähigkeit noch wesentlich gefördert. Will man die Radiumemanation sammeln, so geschieht das meistens so, daß man das Radiumsalz in Wasser oder in Säure auflöst, das Gefäß evakuiert, und nach einiger Zeit den Sauerstoff und Wasserstoff, den die Radiumstrahlen aus der Lösung entwickeln, auffängt, die letzteren enthalten den größten Teil der Emanation. Dasselbe erreicht man, wenn man die Salze stark erhitzt oder noch besser schmilzt, im letzteren Falle wie auch beim Kochen der Lösung und mehrmaligen Erneuerung der Luftphase entweicht die gebildete Emanation quantitativ[1]).

Auch Thorium- und Aktiniumsalze emanieren am besten im aufgelösten Zustande, doch können diese Emanationen wegen ihrer kurzen Periode nicht erfolgreich gesammelt werden. Von der Aktinium-

1) Bei gleicher Temperatur geben unreine Salze, wie z. B. radiumhaltiges Eisenhydroxyd, eine größere Menge Emanation ab als reine; mehrfach ausgeglühte Präparate geben, wie Frau Curie bereits in ihrer „Thèse“ erwähnt, ihre Emanation schwerer ab, nach Holthusens Erfahrungen läßt sich die ursprüngliche Eliminierungsfähigkeit solcher Präparate durch Behandeln mit Wasserdampf wieder herstellen. Über den Einfluß der Temperatur auf die Emanierungsfähigkeit von Radiumsalzen liegen ausführliche Untersuchungen von Kolowrat vor: er fand, daß die Emanationsabgabe erst von 300° an stark zunimmt, bis etwa 830° ansteigt, dann ein Minimum bei 920° durchläuft und ihren höchsten Wert bei 1000° erreicht, wo die gesamte Emanationsmenge entweicht.

emanation wurde gezeigt, daß man sie mit viel geringerem Verlust durch ein Wasservolumen als durch ein gleich großes Luftvolumen leitet, denn der emanationshaltige Luftstrom tritt durch das mit Wasser gefüllte Gefäß als ein schmaler Luftzylinder hindurch, dagegen verteilt sich die Emanation im ganzen Volumen des mit Luft gefüllten Gefäßes. Der Verlust durch den zeitlichen Zerfall ist im zweiten Falle viel größer und übersteigt den durch die Löslichkeit im Wasser bedingten Verlust. Um den aktiven Niederschlag des Thoriums bzw. Aktiniums zu sammeln — dessen Ausbeute, falls man in starkem Felde sammelt, praktisch nur von der Emanierungsfähigkeit des Präparats abhängt —, breitet man das feste feuchte Salz auf einer möglichst großen Oberfläche aus, und ermöglicht so das Entweichen der Emanation oder vermengt das Mesothor- oder Radiothorpräparat mit etwa hundertfacher Menge reinen Quarzsandes, und bläst durch diese Mischung einen raschen, die Emanation mitführenden Luftstrom.

4. Die Diffusion der Emanationen.

Die Diffusion der Radiumemanation in Luft.

Rutherford und Miß Brooks ermittelten zuerst die Diffusionsgeschwindigkeit der Radiumemanation in Luft (12). Die eine Hälfte der durch eine verschiebbare Metallplatte geteilten Glasröhre (A) war mit emanationshaltiger Luft gefüllt, die andere Hälfte (B) enthielt reine Luft. Der Diffusionsprozeß begann sofort nach der Entfernung der Metallplatte; bezeichnet t die Zeitdauer der Diffusion, a die ganze Länge des Zylinders, K den Diffusionskoeffizienten, und S_1 und S_2 die Partialdrucke der Emanation in A und B, so ist

$$\frac{S_1 - S_2}{S_1 + S_2} = \frac{8}{\pi^2}\left(e^{-\frac{\pi^2 K t}{a^2}} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2 K t}{a^2}} + \cdots\cdots\right).$$

Als Maß von S_1 und S_2 diente der Sättigungsstrom, der in A bzw. B elektrometrisch gemessen wurde. Um die störende Ionisation, welche der entstandene aktive Niederschlag verursacht, zu eliminieren, sammelten Rutherford und Brooks das $Ra\,A$, $Ra\,B$, $Ra\,C$ auf der negativen Elektrode, ersetzten die letztere durch eine frische Metallplatte und maßen sogleich den Sättigungsstrom, der nunmehr allein die Ionisation der Emanation unterhielt. Der für K gefundene Wert variierte zwischen 0.07 und 0,09.

P. Curie und Danne fanden nach einer anderen Methode für K den Wert 0,1, der auch von Chaumont gefunden wurde (13). ($K = 0{,}102$

bei 0° und Atmosphärendruck.) Der von Chaumont benützte Apparat bestand aus einem 100 ccm fassenden Gefäß, das die emanationshaltige Luft enthielt und durch eine Kapillarröhre mit einem 12 l fassenden, mit Eis gekühlten Gefäß in Verbindung stand; aus der Abnahme des Emanationsgehalts im ersten Gefäße berechnete sich die Diffusionskonstante der Emanation. Bei Curie und Danne mündete die Kapillare in die freie Luft.

Die Diffusion der Thorium- und Aktiniumemanation.

Bei der Diffusion radioaktiver Körper tritt ein neuer Parameter, die Zerfallskonstante auf, die Ficksche Differentialgleichung der Diffusion nimmt eine modifizierte Gestalt an und lautet

$$\frac{\partial c}{\partial t} = K \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} - \lambda c,$$

wo c die Konzentration, K die Diffusionskonstante, t die Zeit, und λ die Zerfallskonstante bedeutet. Tritt stationärer Zustand ein, so wird

$$K \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} = \lambda c,$$

woraus

$$c = A e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{K}} x} + B e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{K}} x},$$

und falls wir die Anfangskonzentration mit c_0 bezeichnen, $A = c_0$

$$c = c_0 e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{K}} x}.$$

Diffundiert demnach die Emanation aus einem Volumelement, wo sie in der Konzentration c_0 vorhanden ist, heraus, so wird — falls der stationäre Zustand erreicht wird — die Emanationskonzentration in der Entfernung x vom Anfangsvolumelement durch den Ausdruck $\frac{\lambda}{K}$ bestimmt, hängt demnach von der Periode der Emanation einerseits, von ihrer Diffusionskonstante andererseits ab, und gestattet die Berechnung der letzteren, falls die erstere bekannt ist.

Würde die Emanation nicht zerfallen ($\lambda = 0$) sein, so würde im stationären Zustande der Emanationsgehalt jedes Volumelements derselbe sein, im Falle der langlebigen Radiumemanation ($\lambda = 2{,}10^{-6}\,\mathrm{sec}^{-1}$) wird der Konzentrationsabfall, da $K = 1{,}10^{-1}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{sec}^{-1}$, ein sehr geringer sein, diffundiert jedoch Thorium- oder gar Aktiniumemanation (wo $\lambda = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$ bzw. $1{,}8 \cdot 10^{-1}$), so wird längs x ein scharfer Kon-

zentrationsabfall stattfinden, und durch die Ermittlung des letzteren können wir, da λ bekannt ist, die Diffusionskonstante bestimmen.

Diese Überlegung leitete Rutherford bei der Ermittlung der Diffusionskonstante der Thoriumemanation (14). Am Boden eines Glaszylinders befand sich etwas Thoriumhydroxyd, das die längs der Röhre diffundierende Emanation abgab. Als Maß der Emanationskonzentration diente die Menge des aktiven Niederschlags, der sich im betreffenden Punkte auf die die Glasröhre halbierende negativ geladene Metallfläche niederschlug.

Rutherford fand für K den Wert 0,09 $cm^2 sec^{-1}$. Nach derselben Methode ermittelte Debierne die Diffusionskonstante der Aktiniumemanation und fand bei 15^0 und Atmosphärendruck $K = 0{,}112$.

Ruß bzw. Bruhat ermittelten auch die Diffusionsgeschwindigkeit der Aktiniumemanation in Wasserstoff, Kohlensäure, Schwefeldioxyd bzw. Argon. Die Werte enthält die Tabelle 6:

Tabelle 6.

		Diffusionskonstante in $cm^2 sec^{-1}$ K	T
Radiumemanation in Luft	Rutherford	0,07	15°
	P. Curie u. Danne	0,10	15°
	Chaumont	0,102	0°
Thoriumemanation in Luft	Rutherford	0,09	15°
Aktiniumemanation in Luft	Debierne	0,112	15°
	Ruß	0,123	15°
	Bruhat	0,112	15°
Aktiniumemanation in Wasserstoff	Ruß	0,330	15°
	Bruhat	0,412	15°
Aktiniumemanation in Kohlensäure	Ruß	0,073	15°
	Bruhat	0,077	15°
Aktiniumemanation in Schwefeldioxyd	Ruß	0,062	15°
Aktiniumemanation in Argon	Ruß	0,106	15°

Dabei wurde stets vorausgesetzt, daß der aktive Niederschlag derselben Horizontale auf die negativ geladene Metallfläche sich niederschlägt, in welcher sie aus der Emanation entstanden ist. Wie aus Versuchen, die von Miß Leslie kürzlich ausgeführt sind, hervorgeht, ist das nicht der Fall. Miß Leslie versuchte die Diffusionsgeschwindigkeit, sowohl der Thorium- wie der Aktiniumemanation, in Luft zu ermitteln und fand, daß die Diffusionsgeschwindigkeit scheinbar von der absoluten

Emanationskonzentration abhängt, scheinbar nur, denn tatsächlich schlägt sich der aktive Niederschlag nicht in derselben Horizontale auf die geladene Metallfläche nieder, wo er entstanden ist, sondern ein Teil des aktiven Niederschlags diffundiert stets weiter in der Luft, gemeinsam mit der zurückgebliebenen Emanation. Die geladenen Teilchen des aktiven Niederschlags kollidieren mit den vorhandenen Luftionen, dabei werden einzelne Teilchen entladen, und es sind die letzteren, welche mit der Emanation weiter diffundieren und einen zu großen Diffusionskoeffizienten vortäuschen. Die in der Tabelle enthaltenen Werte sind deshalb alle zu groß. Aller Wahrscheinlichkeit nach diffundieren alle drei Emanationen sehr nahe mit derselben Geschwindigkeit, wie ja überhaupt unsere derzeitigen radiochemischen Anschauungen zu der Ansicht drängen, daß die drei Emanationen „praktisch identische" Elemente sind.

Bruhat brachte den Nachweis, daß die für Gase allgemein geltende Beziehung $\frac{pK}{T^2} = \text{konst.}$ auch für die Aktiniumemanation gilt, nachdem bereits Curie und Danne gezeigt hatten, daß sich Radiumemanation zwischen zwei Volumina, von welchen sich das eine auf 10°, das andere auf 350° befindet, so verteilt, wie es andere Gase tun. Die Emanationen gehorchen so dem Henryschen wie dem Gay-Lussacschen Gesetze, wie das auch aus den späteren, mit großen Emanationsmengen ausgeführten Versuchen von Ramsay und Rutherford hervorgeht.

Die Diffusion der Radiumemanation in Flüssigkeiten.

Wallstabe (15) ließ die Emanation in Wasser bzw. Toluol diffundieren und ermittelte nach dem Einstellen des stationären Zustands den Emanationsgehalt verschiedener Schichten, woraus sich für Wasser $K = 0{,}066$ cm² Tag⁻¹, für Toluol 0,168 cm² Tag⁻¹ ergab.

5. Das Atomgewicht der Emanationen.

Die sorgfältige Ermittlung der Diffusionskonstante der Emanationen geschah hauptsächlich, um daraus auf ihr Molekular- bzw. Atomgewicht schließen zu können. Die kinetische Gastheorie ergibt zwar keine einfache Beziehung zwischen der Diffusionskonstante ineinander diffundierender Gase und ihrem Molekulargewichte, doch gibt es eine bekannte empirische Beziehung, wonach das Produkt aus der Diffusionskonstante und der Quadratwurzel des Molekulargewichts für verschiedene Gase dasselbe ist. Vergleichen wir die Diffusion der Radiumemanation in Luft mit der von Kohlensäure in der letzteren, so be-

rechnet sich, falls wir für K den kleineren Rutherfordschen Wert annehmen, 176 für das Molekulargewicht, ein viel zu kleiner Wert; nehmen wir den Curieschen Wert als richtig an, so berechnet sich ein noch kleineres Molekulargewicht. Wir sahen bereits, daß wegen des Mitdiffundierens des aktiven Niederschlags die Diffusionskonstanten stets zu groß gefunden worden sind, und daß deshalb die obige Quadratwurzel-Beziehung einen zu kleinen Wert für das Molekulargewicht ergeben muß.

Bessere Resultate liefert die Untersuchung der Effusion (16), d. h. die Ermittlung der Geschwindigkeit, mit welcher die Emanation durch eine enge Öffnung strömt. Makower verglich die Ausströmungsgeschwindigkeit mit Luft gemischter Emanation mit der von Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure bzw. Schwefeldioxyd, Perkin bei 250° mit der von Quecksilberdampf, und fand für die Geschwindigkeit der Radiumemanationsausströmung die Zahl 0,034, für die des Quecksilberdampfes 0,037. Nach der Grahamschen Beziehung, wonach die Ausströmungsgeschwindigkeiten sich umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln der Molekulargewichte, ergab sich für das Molekulargewicht der Radiumemanation der Wert 234.

Debierne (17) hat neuerdings die Effusion der Radiumemanation, Miß Leslie nach derselben Anordnung die der Thoriumemanation gemessen; sie bestand darin, daß man die Emanation durch mehrere kleine Öffnungen von $^1/_{100}$ mm Durchmesser in ein hohes Vakuum strömen ließ, der Vergleich mit der Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs ergab für das Atomgewicht des Radiums 220, für das des Thoriums 201—210; Werte, die dem tatsächlichen Atomgewicht sehr nahe kommen.

Die Ermittlung des Molekulargewichts der Radium- und der Thoriumemanation nach einer der hier geschilderten Methoden bietet heute kein so großes Interesse mehr. Die Theorie der radioaktiven Umwandlungen ist von den verschiedensten Seiten aus auf das genaueste bestätigt worden und liefert den zuverläßlichsten Wert des Molekulargewichts der Radium- bzw. Thoriumemanation, den wir erhalten, wenn wir von dem Atomgewichte des Radiums 4 bzw. von dem des Thoriums 3×4 abziehen. Die Ermittlung des Molekulargewichts der Aktiniumemanation mit Hilfe der Diffusions- bzw. Effusionsmethode bietet jedoch eines der wichtigsten Probleme, das auf dem Gebiete der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Emanationen einer Lösung harrt. Der genetische Zusammenhang zwischen dem Aktinium und den übrigen Radioelementen befindet sich noch im

Dunkeln, wir kennen das Atomgewicht des erstgenannten nicht. Die Kenntnis des Atomgewichts der Emanation würde uns unmittelbar (durch die Addition von $2 \times 4 = 8$) das Atomgewicht des Aktiniums und dadurch seine Stelle in der Umwandlungsreihe angeben.

Die Dichte der Radiumemanation.

Ramsay (18) trug die kritische Temperatur bzw. den Siedepunkt des Argons, Kryptons und Xenons als Funktion ihrer Atomgewichte auf und fand, daß diese eine nur wenig gekrümmte Linie darstellt. Diese Linie benützte er, um das Atomgewicht der Emanation aus seiner bekannten Siede- bzw. kritischen Temperatur zu extrapolieren. Der so für die Radiumemanation erhaltene Wert betrug 176. Da dieser Wert zu klein erschien, suchten Gray und Ramsay nunmehr direkt die Dichte eines bekannten Emanationsvolumens zu ermitteln, es gelang das mit der Hilfe der äußerst empfindlichen von Steele und Grant konstruierten Wage, mit deren Hilfe sich noch $^1/_{250\,000}$ mg messen ließ. Sie fanden für das Gewicht eines Normalliters 9,727 g, woraus sich für das Molekulargewicht der Radiumemanation — als Mittel von fünf Versuchen, die zwischen 218 und 227 liegende Werte ergaben — die Zahl 223 ergibt. Ramsay zog vor, den durch die Umwandlungstheorie gelieferten Wert 222,4 als den richtigen zu betrachten, und es ist der letztere Wert, den die internationale Atomgewichtskommission (19) angenommen hat, in deren Tabellen dieses Atomgewicht zum ersten Male im Jahre 1911 unter dem von Ramsay vorgeschlagenen Namen „Niton" aufgenommen wurde.

6. Der Übergang der Emanationen in den flüssigen und festen Aggregatzustand.

Der Dampfdruck und Siedepunkt der Radiumemanation.

Die übliche Betrachtung des Dampfdrucks als eine bei konstanter Temperatur nonvariante Größe ist nur dann statthaft, wenn es sich um eine so große Flüssigkeitsoberfläche handelt, daß die letztere als eine Ebene betrachtet werden kann. Ist letzteres nicht der Fall, so hängt der Dampfdruck auch von der Dimension der Flüssigkeitsphase ab und beträgt im Falle einer Kugel:

$$p_1 = p + \frac{2\alpha\delta}{DR},$$

wo p die Spannung des Dampfes über einer ebenen Oberfläche, α die Oberflächenspannung, δ die Dichte des Dampfes, D die der Flüssigkeit,

und R den Radius der Flüssigkeitskugel bedeutet. Es berechnet sich nach dieser Formel der Dampfdruck einer Radiumemanation-Kugel von 10^{-6} mm Radius um 10 cm *Hg* verschieden, als die Spannung, die über einer ebenen Emanationsfläche herrscht. Die älteren Versuche über die Kondensation der Radiumemanation und alle mit der Thorium- und Aktiniumemanation gemachten Versuche, sind nicht nur mit sehr geringen, sondern auch mit unreinen Emanationsmengen ausgeführt, die störenden Adsorptionserscheinungen traten bei diesen Versuchen besonders stark auf und es können deshalb die erhaltenen „Sublimationspunkte" nicht als die Siedepunkte der Emanationen betrachtet werden.

Es geht das am besten aus Boyles Versuchen hervor, der den Dampfdruck von $^1/_{100}$, $^3/_{10}$ bzw. 78 Millicurie vergleichend, fand, daß im letzteren Falle der Dampfdruck der Emanation bei -163^0, im zweiten Falle bei -171^0, und im ersten Falle bereits bei -177^0 plötzlich ansteigt.

Rutherford und Soddy (20) brachten den Nachweis der Kondensierbarkeit der Emanationen, sie leiteten emanationshaltige Luft durch eine in flüssige Luft tauchende Spirale hindurch und zeigten, daß die Luft nach dem Hindurchleiten durch die kalte Spirale keine Emanation mehr enthielt. Die Kondensationstemperatur zeigte sich scharf definiert, eine praktische vollständige Verflüchtigung der Radiumemanation fand innerhalb 2^0 statt. Es ist das aus der Tabelle 7 zu ersehen, wo die erste Kolumne die Temperatur, die zweite den Ionisierungsgrad enthält, den der durch die Spirale strömende emanationshaltige Wasserstoff zeigte.

Tabelle 7.

Temperatur	Ionisierungsgrad des Wasserstoffs
-160^0	0
-156^0	0
$-154{,}3^0$	1
$-153{,}8^0$	21
-152.5^0	24

Die Zahlen der Tabelle zeigen, daß die Emanation in der geringen Konzentration, wie sie von Rutherford und Soddy angewandt wurde, bei -155^0 noch einen merklichen Dampfdruck zeigt. Boyle zeigte später mit größeren Emanationsmengen, von $^1/_{100}$ bis 78 Millicuries,

und mit der Hilfe einer statischen Methode — wobei die die zuerst erwähnten Versuche ungünstig beeinflussende Adsorptionswirkung an den Gefäßwänden stark vermindert war —, daß sich noch bei — 180^0 eine Dampfspannung der Radiumemanation beobachten läßt.

Spätere (21), mit großen (0,1—0,2 mm^3) und gereinigten Emanationsmengen ausgeführte Versuche ergaben für den Siedepunkt der Radiumemanation einen wesentlich höheren Wert. Es beträgt dieser nach Rutherford 65^0, nach Gray und Ramsay 62^0. Bei Rutherfords Versuchen befand sich die Emanation in einer Kapillare von etwa $^1/_{10}$ mm Durchmesser, ihre Menge wurde durch Vergleichen der γ-Aktivität mit der eines Radiumstandards ermittelt und unter der Voraussetzung, daß sich 1 g Radium mit 0,585 mm^3 Emanation im Gleichgewichte befindet, berechnet. Die Kondensation der Emanation äußerte sich im Auftreten eines glänzenden phosphoreszierenden Punktes am Boden der Kapillarröhre, welche sich in einem gekühlten Pentanbad befand. Eine Verminderung des Drucks verursachte ein momentanes Verdampfen der kondensierten Emanation. Die bei verschiedenen Drucken gefundenen Siedepunkte sind in der Tabelle 8 zusammen-

Tabelle 8.

Druck in cm	t	T (absolut)
Nach Rutherford:		
76	— 65^0	208^0
25	— 78^0	195^0
5	— 101^0	172^0
0,9	— 127^0	146^0
Nach Gray und Ramsay:		
50	— 70,4^0	202,6^0
80	— 60,6^0	212,4^0
100	— 55,8^0	217,2^0
200	— 38,5^0	234,5^0
400	— 17,7^0	255,3^0
500	— 10,2^0	262,8^0
1000	+ 17,3^0	290,3^0
1500	+ 34,6^0	307,6^0
2000	+ 48,7^0	321,7^0
2500	+ 61,5^0	334,5^0
3000	+ 73,0^0	346,0^0
3500	+ 83,0^0	356,0^0
4000	+ 91,4^0	364,4^0
4500	+ 99,9^0	372,9^0
4745	+ 104,5^0	377,5^0

gestellt, diese enthält auch die von Gray und Ramsay erhaltenen Werte und den kritischen Punkt der Emanation, der bei 104,5° liegt.

Die Eigenschaften der flüssigen Radiumemanation.

Die flüssige Emanation ist farblos, verursacht jedoch eine intensive grüne Phosphoreszenz der Glaswand. Die feste Emanation zeigt nach dem Gefrieren zuerst eine rötliche, später eine orangerote Farbe. Der Gefrierpunkt liegt nach den Messungen von Gray und Ramsay bei —71°. Entsprechend des größeren Atomgewichts ist die Siedetemperatur der Radiumemanation wie auch ihre Dichte größer als die der übrigen Edelgase, letztere ist nach Rutherford größer als 5.

Tabelle 9.

	Argon	Krypton	Xenon	Radium-emanation
Atomgewicht . . .	39,9	82	128	222
Siedepunkt in abs. Temp.	86,9°	121,3°	163,9°	208°
Dichte der Flüssigkeit beim Siedepunkt	1,212	2,155	3,52	5 bis 6

Die Kondensation der Thorium- und Aktiniumemanation.

Rutherford und Soddy (22) untersuchten mit Hilfe ihrer Strömungsmethode auch die Kondensation der Thoriumemanation, der Kondensationspunkt zeigte sich hier weniger scharf ausgeprägt und lag zwischen —120° und —150°. Kinoshita wiederholte die oben erwähnten Versuche mit demselben Ergebnisse und führte sie auch mit Aktiniumemanation aus, es zeigte diese dasselbe Verhalten und dasselbe Kondensationsintervall, nur scheint sie sich um 2—3° tiefer zu kondensieren als die Thoriumemanation.

Den Nachweis, daß sich die Aktiniumemanation kondensieren läßt, hat als erster Goldstein erbracht, er tauchte eine mit Zinksulfid überzogene evakuierte und mit dem Aktiniumpräparat verbundene Röhre in flüssige Luft und konnte zeigen, daß nunmehr nur der in die flüssige Luft tauchende Teil der Röhre leuchtete.

Der Kondensationspunkt von —120° kann aus den oben erwähnten Gründen nicht als der Siedepunkt der Thorium- bzw. Aktiniumemanation betrachtet werden, vielmehr werden beide in der Nähe

des Siedepunktes der Radiumemanation, d. h. in der Nähe von -60^0 liegen, der Siedepunkt bei Atmosphärendruck wird wohl nahe derselbe wie der der Radiumemanation, also nahe -60^0, sein.

7. Das Spektrum der Radiumemanation.

Ramsay und Collie (23) untersuchten im Jahre 1904 das Spektrum der Radiumemanation und fanden 11 Linien im hellen, an das der übrigen Edelgase erinnernde Linienspektrum. Rutherford und Royds untersuchten vier Jahre später das Spektrum von 130 Millicurie sorgfältig gereinigter Radiumemanation mit Hilfe eines Prismas, und fanden über 70 Linien im Emanationsspektrum. Royds nahm auch das Gitterspektrum auf, das sich weiter im ultravioletten Bereiche erstreckt, sich im übrigen jedoch völlig mit dem Prismenspektrum deckt. Am deutlichsten zeigten sich einige glänzende grüne und violette Linien.

Wellenlängen der Linien des Emanationsspektrums nach Rutherford und Royds:

Mit dem Auge sichtbare Linien		Photographisch ermittelt		Mit dem Auge sichtbare Linien		Photographisch ermittelt	
Int.	λ	Int.	λ	Int.	λ	Int.	λ
0	6079			0	4439	8	4435,7
1	5976					3	4384,0
1	5945					4	4372,1
1	5829			3	4351	15	4350,3
1	5765					7	4340,9
3	5718	1	5715,0	1	4310	10	4308,3
5	5582	8	5582,2			2	4225,8
0	5395	0	5392,4	1	4202	10	4203,7
0	5372					5	4188,2
1	5257			1	4169	20	4166,6
2	5120					7	4114,9
10	5087	4	5084,5			6	4102,2
2	5060					2	4088,4
10	4985	4	4979,0			1	4055,7
1	4964	0	4965,6			2	4051,1
1	4955	00	4949,4			4	4045,4
1	4917	00	4914,6			1	4040,2
1	4895	0	4889,5			10	4018,0
	4865		4861,3			12	3982,0
0	4831	1	4827,8			9	3971,9

Mit dem Auge sichtbare Linien		Photographisch ermittelt		Mit dem Auge ermittelt		Photographisch ermittelt	
Int.	λ	Int.	λ	Int.	λ	Int.	λ
2	4820	4	4817,2			7	3957,5
0	4798	1	4796,7			3	3952,7
1	4772	3	4767,9			3	3933,3
1	4726	5	4721,5			1	3927,7
0	4705	2	4701,7			2	3905,7
5	4685	10	4681,1			4	3867,6
		1	4671,8			2	3818,0
		1	4659,3			0	3811,2
5	4650	10	4644,7			10	3753,6
6	4631	8	4625,9			1	3748,6
1	4614	7	4609,9			7	3739,9
3	4608	4	4604,7			2	3690,4
1	4581	7	4578,7			1	3679,2
0	4550	1	4549,9			10	3664,6
1	4511	9	4509,0			0	3650,0
		2	4504,0			2	3626,6
0	4460	10	4460,0			1	3615,4
		2	4440,6			6	3612,2

Tauchte man die Entladungsröhre in flüssige Luft, so verschwanden die Linien, sie erschienen jedoch wieder beim Erwärmen der Röhre. Die Helligkeit des Spektrums nahm mit der Zeit ab, da die Emanation allmählich von der Glasröhrenwand okkludiert wurde. Die zuletzt erwähnte wesentliche Störungsquelle, ferner die Schwierigkeit, größere Emanationsmengen zu erhalten, sind wohl die Ursachen, daß die Spektroskopie der Emanation noch nicht weiter ausgebaut und der hier besonders interessante Zeemaneffekt noch nicht untersucht wurde.

Keine der Emanationslinien ist in den Sternenspektren bekannt.

8. Die Konstanten der Emanationen.

	Radium-emanation	Thorium-emanation	Aktinium-emanation
Halbwertzeit	3,851 Tage	53,3 sec	3,9 sec
Radioaktive Konstante . .	$2{,}085 \cdot 10^{-6}\,sec^{-1}$	$1{,}31 \cdot 10^{-2}\,sec^{-1}$	$1{,}8 \cdot 10^{-1}\,sec^{-1}$
Reichweite der α-Strahlen in Luft	3,94 cm bei 0°	5,00 cm bei 0°	5,70 cm bei 0°
Volumen im radioaktiven Gleichgewicht mit 1 g Radium	0,60 mm³	—	—

	Radium-emanation	Thorium-emanation	Aktinium-emanation
Atomgewicht	222	220,5	222,5 (24)
Dichte ($H = 1$)	111	110,25	111,3
Dichte der Flüssigkeit beim Siedepunkt	5 bis 6	—	—
Siedepunkt	-65^0	ungefähr -65^0	ungefähr -65^0
Kritischer Punkt	$+104,5^0$	—	—
Gefrierpunkt	-71^0	—	—
Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Luft bei 18°	0,28	1(?)	2
Diffusionsgeschwindigkeit in Wasser bei 18°	$0,066\,cm^2Tag^{-1}$	—	—
Diffusionsgeschwindigkeit in Luft bei 18°	$<0,07\,cm^2sec^{-1}$	$<0,85\,cm^2sec^{-1}$	$<0,98\,cm^2sec^{-1}$

Manchester, 22. Oktober 1912.

(Eingegangen 25. Oktober 1912.)

Über die Elektrizitätsleitung in dunkelfarbigen Metallverbindungen.

Von **Franz Streintz.**

Mit 5 Figuren.

Vor sechs Jahren hat J. Koenigsberger in diesem Jahrbuch[1]) bei Besprechung des Standes der Forschung über die Elektrizitätsleitung in festen Körpern auf Grundlage der Elektronentheorie und des zweiten Wärmesatzes eine Gleichung abgeleitet, die es ermöglicht, das Leitvermögen der festen Körper, soweit sie nicht Elektrolyte sind, in seiner Abhängigkeit von der Temperatur zu berechnen. Ein reiches Beobachtungsmaterial, das Koenigsberger und seine Schüler Reichenheim und Schilling zutage förderten, ergab für eine Reihe von dunkelfarbigen Metalloxyden und -sulfiden eine vortreffliche Übereinstimmung mit der Theorie.

1) J. Koenigsberger, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 4, 158, 1907.

Da Koenigsberger in dem erwähnten Berichte auch von meinen Versuchen über das elektrische Leitvermögen von gepreßten Pulvern [1]) seinen Ausgang nimmt, so möge es mir gestattet sein, mit wenigen Worten darauf zurückzukommen. Ich glaube, es dürfte dies von einigem Interesse sein, weil ich es bisher vermieden habe, auf die zum Teil vielleicht berechtigten Einwände einzugehen, die gegen die von mir gewählte Form des untersuchten Materials erhoben worden sind.

Eine große Zahl von Metalloxyden und -sulfiden befindet sich von ihrer Darstellung her ausschließlich im Zustand feiner Pulver. Nur eine beschränkte Zahl bietet die Natur in Kristallform. „Legt man an einen leitenden Kristall Platinkontakte an, so sieht man, daß sein Widerstand außerordentlich abhängig ist von dem Drucke, unter dem die metallischen Zuleitungen aufliegen. Schon durch einfaches Pressen mit den Fingern kann man diesen scheinbaren Widerstand auf die Hälfte herabmindern. Es würde mithin zur Bestimmung des Widerstands notwendig sein, die Kristalle so fest zu pressen, daß eine Änderung nicht mehr auftritt. Dabei zerfallen aber die Kristalle, da der Druck ungleichmäßig wirkt, in Trümmer [2])."

Diese Tatsache — auf die entgegengesetzte Behauptung Koenigsbergers wird später eingegangen werden — veranlaßte mich, pulverförmiges Material, das leicht in chemisch reinem Zustand zu beschaffen war, zu untersuchen. Daß der physikalische Zustand der Pulver den „wahren Wert des Leitvermögens verdeckt", habe ich hervorgehoben. Allein in der Erwartung, daß „man die Bestandteile der Pulver sowohl untereinander, als mit den metallischen Ableitungen durch sehr hohe Drucke so innig verbinden könne, daß keine Nebenerscheinungen auftreten [2])", suchte ich dem Übelstande abzuhelfen.

Um darüber Aufschluß zu erhalten, wurde zunächst Platinmohr untersucht. Bei einer Dichte von 11,6 ergab sich für dieses gepreßte Pulver innerhalb der Temperaturen von $+10^0$ und -77^0 die Beziehung

$$\sigma_t = 0{,}92 \cdot 10^{-4}\,(1 + 0{,}00145\,t).$$

Der Widerstand eines Drahtes aus reinem Platin beträgt ungefähr den achten Teil, sein Temperaturkoeffizient den dreifachen Wert.

Ein Versuch mit Graphitpulver zwischen $+10^0$ und -77^0 lieferte

$$\sigma_t = 21{,}9 \cdot 10^{-4}\,(1 - 0{,}0012\,t),$$

1) F. Streintz, Ann. d. Phys. **3**, 1, 1900 u. **9**, 854, 1902; ferner: „Das Leitvermögen von gepreßten Pulvern", Sammlung elektrotechn. Vorträge **4**. Stuttgart, Enke, 1903.

2) Leitvermögen, S. 8.

während Muraoka für festen Graphit innerhalb der Temperaturgrenzen von 26° und 302° die Beziehung

$$\sigma_t = 12{,}20 \cdot 10^{-4} \, (1 - 0{,}000739 \, t + 0{,}00000027 \, t^2)$$

gefunden hatte.

Die qualitative Übereinstimmung von Widerstand und Temperaturkoeffizient des Platins und Graphits im festen und im pulverförmig gepreßten Zustande schien also den Schluß zu erlauben, daß sich auch fremde Pulver ähnlich verhalten. Mehr wurde in der Untersuchung nicht angestrebt. Es wurde ausdrücklich hervorgehoben, „daß es bei der Eigenschaft der Pulver, sich beim Pressen gegen die Wände des Füllkanals zu spreizen und dadurch Schichten von verschiedener Dichte zu bilden, ausgeschlossen erscheint, Präzisionswerte für den spezifischen elektrischen Widerstand zu ermitteln. Man muß sich damit begnügen, das Verhalten verschiedener Substanzen untereinander zu vergleichen und deren merkwürdige Beziehungen zur Temperatur aufzudecken[1])".

Dieses Ziel wurde mit einer einzigen Ausnahme erreicht. Soweit mir bekannt ist, stieß der erste Schluß, der aus der Untersuchung gezogen wurde, bisher nicht auf Widerspruch. Er lautete:

„Leiter bei gewöhnlicher Temperatur sind nur jene dunkelfarbigen Verbindungen, die sich unter hohen Drucken ohne Anwendung eines Bindemittels in bestimmte Formen von metallischem Glanz und metallischer Härte bringen lassen".

Die weitere Folgerung, daß an diesen Leitern eine galvanische Polarisation nicht nachzuweisen ist, sie daher sämtlich in die erste Klasse einzureihen sind, wurde von verschiedenen Seiten, insbesondere auch von Koenigsberger bestätigt[2]).

Endlich fand auch die Behauptung Zustimmung, daß diese Leiter erster Klasse in zwei Gruppen zerfallen, und zwar „A. in Verbindungen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur gut leiten und positiven (d. h. metallischen) Temperaturkoeffizienten besitzen, und B. in Verbindungen, deren Leitvermögen bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig gering ist, das aber von der Temperatur in hohem Grade beeinflußt wird".

Das Verhalten dieser B-Leiter, sie bestanden freilich nur aus den drei Pulvern von Bleiglanz, Quecksilbersulfid in der schwarzen

1) F. Streintz, Leitvermögen, S. 26. Es wäre zweckmäßig gewesen, an Stelle des Gleichheitszeichens nach σ das Ungleichheitszeichen $<$ zu verwenden.

2) K. Baedeker (Ann. d. Phys. **22**, 765, 1907) vermutet allerdings elektrolytische Leitfähigkeit von Ag_2S unter 175°.

Modifikation und Silberglanz, haben wohl zunächst Koenigsberger zur Entwicklung seiner Theorie der Abdissoziation von Elektronen geführt. Denn in der von mir gegebenen, rein empirischen Gleichung, die man auf die Form bringen kann:

$$\sigma_t = \sigma_0 \left(\frac{T_0}{T}\right)^b,$$

worin σ_0 und σ_t die Widerstände bei 0^0 und t^0 C bedeuten und b eine Konstante größer als eins darstellt, ist wohl der Keim zur Koenigsbergerschen Theorie enthalten. Ich versuchte nämlich eine Erklärung für dieses Verhalten, indem ich schrieb: „Es steht zu vermuten, daß das Gesamtmolekül Ag_2S im Gegensatz zu anderen Verbindungen keinen Anteil an der Elektrizitätsleitung nimmt. Erst die Beweglichkeit des Metallatoms innerhalb des Moleküls, die von der jeweiligen Temperatur bestimmt wird, bringt die Leitung zustande."

Überträgt man diese Hypothese in die Elektronensprache, so dürfte sie von der Koenigsbergerschen Formulierung kaum weit entfernt sein.

Die gleichzeitig mit meinen Versuchen an gepreßten Pulvern von Guinchant[1]) und von van Aubel[2]) an geschmolzenem Material angestellten Beobachtungen haben ergeben, daß Bleiglanz schon bei Zimmertemperatur ein sehr guter Leiter mit metallischem Temperaturkoeffizienten ist. Zur Erklärung dieses Widerspruchs nahm ich an, daß sich die geschmolzene Substanz in einem anderen Zustande befinde, als das aus einem Kristall zerriebene Pulver[3]). Als aber Reichenheim[4]) zeigte, daß auch ein größeres Kristallstück sich wie der erstarrte Schmelzfluß verhalte, war erwiesen, daß meine Messungen durch den Zustand des Pulvers beeinflußt worden waren. Bleiglanz war mithin aus der Gruppe der B-Leiter zu streichen und in die der A-Leiter einzureihen. Nun ist es gewiß merkwürdig, daß eine Reihe von Pulvern, wie PbO_2, CdO, Cu_2S und CuS, FeS_2, MoS_2, in gepreßtem Zustand sich qualitativ so verhält, wie die Metalle, während PbS ein so abweichendes Verhalten aufweist. Das hätte einigermaßen stutzig machen sollen.

Koenigsberger stellt alle festen, nicht elektrolytisch leitenden

1) J. Guinchant, Compt. rend. **134**, 1224, 1902.
2) E. van Aubel, Compt. rend. **135**, 734, 1902.
3) F. Streintz, Phys. Zeitschr. **5**, 159, 1904; E. van Aubel, Phys. Zeitschr. **4**, 551, 1903 und **5**, 303, 1904.
4) O. Reichenheim, Inaug.-Diss. S. 34, Freiburg 1906.

Körper gewissermaßen in die Reihe der von mir als B-Leiter bezeichneten. Er entwickelt für den Widerstand σ die Gleichung

$$\sigma_t = \sigma_0 (1 + \alpha t \pm \beta t^2) \cdot e^{-\frac{q}{R}\frac{t}{273(273+t)}}.$$

Hält man sie mit der von mir gegebenen zusammen, so sieht man zunächst, daß sie um zwei Konstante reicher ist. Die Gleichung kann sich demnach besser an die experimentell ermittelte Kurve anschmiegen. Baedeker[1]) spricht die Ansicht aus, „daß die empirische Abhängigkeit“ (der Metalle von der Temperatur) „versuchsweise auf sämtliche Leiter übertragen und über die Wirkung der Elektronendissoziation superponiert gedacht wird“. Das wäre doch nur der Fall, wenn die Gesamtwirkung auf dem Wege der Addition, nicht aber auf dem der Multiplikation der Partialwirkungen entstanden gedacht wäre! Es dürfte zur Klärung am Platze sein, die einzelnen Schritte, die Koenigsberger bei der Ableitung seiner Gleichung einschlägt[2]), genau zu verfolgen.

Als Ausgangspunkt gilt die Gleichung der Reaktionsisochore von van't Hoff

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{q}{R T^2}.$$

R ist die Gaskonstante. Metall und Metallion befinden sich im festen Zustande, für die dritte Phase des heterogenen Systems, die Elektronen, sollen die Gasgesetze gelten. Dann stellt die Wärmetönung q die molekulare Vereinigungswärme des Metallions mit dem Elektron, die Stark als Ionenenergie bezeichnet, vor; sie ist ebensowenig als die Schmelz-, Verdampfungs- oder Dissoziationswärme eine Konstante, sondern Funktion der Temperatur. Bisher ist die Integration der Gleichung nur auf ein eng begrenztes Temperaturintervall ausgedehnt worden. Sie ergibt

$$\ln \frac{K_1}{K_0} = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Ähnlich, wie beim Gleichgewicht zwischen einer einheitlichen Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf der Gleichgewichtskoeffizient durch die Konzentration des Dampfes gegeben ist, also $K = c = \frac{p}{RT}$, nimmt Koenigsberger an, daß K der Elektronenkonzentration, d. h. der

1) K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern, S. 30, Braunschweig, Vieweg, 1911.

2) J. Koenigsberger und K. Schilling, Ann. d. Phys. 32, 216, 1910.

Anzahl N der freien Elektronen, die bei der Temperatur T im cm^3 vorhanden sind, entspricht. Das gibt die Beziehung

$$\ln \frac{N_1}{N_0} = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Die Leitfähigkeit k steht mit N in der elektronentheoretischen Beziehung

$$k = \frac{A \cdot e^2 \cdot N \cdot l \cdot v}{\alpha T}$$

und da $\frac{1}{2} m v^2 = \alpha T$,

$$k = \frac{\sqrt{2} \cdot A \cdot e^2 \cdot N \cdot l}{\sqrt{\alpha T m}}.$$

A, e, α und m sind Konstante, mithin ist das Verhältnis der Leitfähigkeiten bei den Temperaturen T_0 und T_1

$$\frac{k_0}{k_1} = \frac{N_0}{N_1} \cdot \frac{l_0}{l_1} \cdot \sqrt{\frac{T_1}{T_0}}.$$

Nimmt man an, daß sich die Weglängen umgekehrt verhalten, wie die Quadratwurzeln der Temperaturen, also: $\frac{l_0}{l_1} = \sqrt{\frac{T_1}{T_0}}$, so erhält man:

$$\frac{k_0}{k_1} = \frac{\sigma_1}{\sigma_0} = \frac{N_0}{N_1} \cdot \frac{T_1}{T_0},$$

wenn man mit σ die spezifischen Widerstände bezeichnet.

Nun soll es erlaubt sein, zu setzen:

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{1 + \alpha' t}{1 + \alpha' t_0} = \frac{1 + \alpha t_1 \pm \beta t_1^2}{1 + \alpha t_0 \pm \beta t_0^2},$$

worin α und β die Temperaturkoeffizienten des Widerstands bedeuten. α steht mit dem Ausdehnungskoeffizienten der idealen Gase α' in keinem Zusammenhang. Eine Identität beider Größen wurde von Clausius vermutet; indes haben neuere Messungen an reinen Metallen sichergestellt, daß α eine für das betreffende Metall charakteristische Konstante ist, die. mit einer einzigen Ausnahme (Pd) größer als 0,00367 ist.

Setzt man die Verhältniszahlen von N und T in die integrierte Gleichung der Reaktionsisochore ein, wählt $T_0 = 273$ und $T_1 = 273 + t$, so erhält man die Formel von Koenigsberger. Dieser liegen also drei Annahmen zugrunde:

1. Für die Elektronen gelten die Gasgesetze.
2. Die Ionenenergie ist unabhängig von der Temperatur.
3. An Stelle von $(1 + \alpha' t)$ kann geschrieben werden: $(1 + \alpha t \pm \beta t^2)$.

Die erste Annahme stößt bei den Metallen auf Schwierigkeiten. Es trägt die Koenigsbergersche Formel, deren Gültigkeit auch für die Metalle beansprucht wird, der von Lord Kelvin ausgesprochenen Ansicht Rechnung, daß das Leitvermögen der Metalle beim absoluten Nullpunkt auf Null fällt. Nach den neuesten Untersuchungen von Kamerlingh Onnes[1]) unterliegt es aber kaum mehr einem Zweifel, daß der Widerstand reiner Metalle (Gold, Platin, Quecksilber) beim absoluten Nullpunkt vollständig verschwindet, da er bereits in einem „Heliumkryostat" kaum mehr nachzuweisen ist.

Von der zweiten Annahme macht Koenigsberger ausgiebigen Gebrauch, indem er seine Formel auf große Temperaturunterschiede, z. B. von 227° bei Markasit, anwendet. Daß trotzdem die berechnete und die beobachtete Kurve zwischen 16° und 250° fast zusammenfallen, liegt dermaßen außerhalb des Erfahrungsbereichs der van't Hoffschen Gleichung, daß Bedenken an der Identität der aus den Versuchen gewonnenen Konstanten q mit der „Ionenenergie" q wohl berechtigt gewesen wären. Koenigsberger zweifelt selbst an der Konstanz von q und macht auch den Versuch[2]), q als Veränderliche einzuführen. Auf diesem Wege erhält er Gleichungen mit einer noch größeren Anzahl von Konstanten, die aber derart gebaut sind, daß ihre numerische Prüfung ziemlich ausgeschlossen erscheint. Wohl aus diesem Grunde verzichtet er darauf und begnügt sich zu zeigen, daß seine zuerst angegebene Formel systematische Differenzen aufweist.

Da es sich aber nicht nur an Markasit, sondern auch an anderen Kristallen, wie Pyrit, Magnetkies, Ilmenit (zwischen 100° und 720°) und an gegossenen Stücken von Silizium nachweisen ließ, daß die Gleichung die beobachteten Werte sehr gut wiedergibt, so trägt sie, auch wenn man von der theoretischen Provenienz ihres Exponentialfaktors absieht, der Widerstandsänderung mit der Temperatur Rechnung. Die dritte Annahme hat die empirisch für die Metalle gefundene Beziehung des Widerstands zur Temperatur als Grundlage.

Über den Wert von α verfügt Koenigsberger in der Weise, daß er ihn zwischen den Grenzen + 0,0025 und + 0,0055 gelegen annimmt. Eine vollständig willkürliche Annahme. Abgesehen davon, daß der Temperaturkoeffizient α der Metalle zwischen 0,00368 bei Palladium

---

1) H. Kamerlingh Onnes, Versl. K. Ak. van Wet. **19**, 1201 und 1479; **20**, 1, 1911.

2) J. Koenigsberger und K. Schilling, a. a. O. S. 218ff.

(Jäger und Diesselhorst[1]) und 0,00580 bei Kalium (Bernini[2]) gelegen ist, fehlt jede Berechtigung, anzunehmen, daß auch der Temperaturkoeffizient α der Metallverbindungen innerhalb derselben Grenzen gelegen sein soll. Übrigens kann das Alpha Koenigsbergers gar nicht als „Temperaturkoeffizient" definiert werden, da es durch den zweiten Faktor der Compoundgleichung unter gewöhnlichen Verhältnissen seinen physikalischen Charakter verliert. Es sind vielmehr α und β reine Rechnungskoeffizienten, die sich in der Weise ergeben, daß man zunächst $\alpha = \frac{1}{273}$, $\beta = 0$ setzt, um $\frac{q}{R}$ zu berechnen. Aus dem gefundenen Mittelwerte dieser Zahl werden dann nachträglich α und β ermittelt.

Vielleicht wäre es möglich, einen Anhaltspunkt für die wahren Temperaturkoeffizienten gut leitender Metallverbindungen zu finden. Für die Metalle konnte ich einen Zusammenhang zwischen den von Jäger und Diesselhorst gefundenen Temperaturkoeffizienten und dem Atomvolum ermitteln. Die Metalle mit großem Atomvolum fügen sich innerhalb der Temperaturen von 18° und 100° der Gleichung

$$\alpha = 163{,}1 \cdot 10^{-5} \sqrt[3]{v},$$

in der v das Atomvolum bedeutet, $\sqrt[3]{v}$ also dem Durchmesser des Atoms proportional ist. Für Blei ergab die Beobachtung 428, die Rechnung $430 \cdot 10^{-5}$ [3]). In der Voraussetzung, daß diese Beziehung auch für den Temperaturkoeffizienten von Bleiglanz und sein Molekularvolum gilt, würden sich, da die Dichte zwischen 7,3 und 7,6 schwankt, 0,00522 und 0,00514 für α ergeben. Für geschmolzenen Bleiglanz fanden Guinchant[4]) 0,00501, van Aubel[5]) 0,00510, für einen Bleiglanzkristall erhielt Reichenheim[6]) 0,00524. Solange nicht verläßliches neues Beobachtungsmaterial geschaffen ist — es wird schwer zu gewinnen sein —, mag man die glänzende Übereinstimmung einem günstigen Zufall zuschreiben.

Neben den theoretischen Bedenken gegen die Richtigkeit der Koenigsbergerschen Theorie erheben sich experimentelle schwer-

1) W. Jäger und H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 3, 273, 1900.
2) G. Bernini, Phys. Zeitschr. 5, 406, 1904.
3) F. Streintz, Ann. d. Phys. 33, 436, 1910.
4) J. Guinchant, a. a. O.
5) E. van Aubel, a. a. O.
6) O. Reichenheim, Inaug.-Diss. S. 34, Freiburg 1906.

wiegender Natur. Seit ungefähr anderthalb Jahren werden Untersuchungen „über den Widerstand zwischen Metall und Kristall an ebenen Grenzflächen“ [1]) ausgeführt, deren Ergebnisse mit den Beobachtungen Koenigsbergers und seiner Schüler nicht vereinbar sind. Über diese Untersuchungen soll nachstehend berichtet werden.

Wie es im Innern eines Kristalls von metallischem Charakter aussieht, weiß man nicht. Die optische Untersuchung gibt nur über die Reinheit der Oberflächen Auskunft. Eine chemische Analyse von Mineralien von sehr kleinem Volum, wie sie von Koenigsberger und Schilling bei ihren Messungen [2]) verwendet worden sind, ist ausgeschlossen. Sie könnte übrigens auch erst nach vollendeter Leitfähigkeitsuntersuchung vorgenommen werden. Eine den definitiven Bestimmungen vorangehende qualitative Prüfung des Widerstands durch Abtasten des zu messenden Stückchens mit Nadeln kann höchstens Aufschluß über etwaige eingeschlossene isolierende Zwischenschichten, keineswegs aber darüber geben, ob der Kristall vollkommen homogen ist. Man wird also auch bei der Untersuchung von Kristallen, geradeso wie von gepreßten Pulvern, darauf verzichten müssen, Präzisionswerte des Leitvermögens zu gewinnen, da ein überzeugender Beweis für das Fehlen fremder Einschlüsse, die sowohl besser als schlechter leiten können wie der Hauptkörper, nicht zu führen ist.

Guinchant und van Aubel haben versucht, das Leitvermögen von Verbindungen zu untersuchen, die aus dem Schmelzfluß erstarrt waren. Koenigsberger empfiehlt dieses Verfahren wiederholt, macht aber keinen Gebrauch davon. Die in Betracht kommenden Oxyde und Sulfide sind meist sehr schwer schmelzbar. Auch bei Anwendung der größten Vorsicht ist man nie sicher, ob nicht chemische Veränderungen, etwa durch Ausscheiden freien Metalls, während des Schmelzprozesses eintreten. Außerdem oder vielleicht infolgedessen, erhält man nach dem Erstarren blasige Massen [3]), mit denen gleichfalls ungenau zu operieren ist. Es erscheint also auch bei derartig gewonnenem Material wenig Aussicht auf exakte Bestimmungen vorhanden. Von der Änderung des physikalischen Zustands ganz zu schweigen. Die Fehler, die sich durch entstandene Hohlräume bei Pulvern ergeben, treten auch hier auf.

---

1) F. Streintz und A. Wellik, Phys. Zeitschr. **12**, 845, 1911 und **13**, 162, 1912; F. Streintz, ebenda **13**, 673, 1912; A. Wesely, ebenda **14**, 76, 1913.

2) J. Koenigsberger und K. Schilling, a. a. O. S. 196.

3) F. Streintz, Leitvermögen, S. 44.

Die größte Schwierigkeit, die wahrscheinlich in den meisten Fällen geradezu unüberwindlich wird, besteht aber in der Herstellung einer einwandfreien Verbindung an den Grenzflächen der zu prüfenden Leiter. Sie tritt auf, ob man nun Stücke aus gepreßten Pulvern und gegossenen Massen oder Kristalle untersucht. In allen Fällen tritt der sogenannte Übergangswiderstand auf, über dessen Natur noch ziemliches Dunkel herrscht.

Zur Vermeidung des Übergangswiderstands werden verschiedene Wege eingeschlagen.

Der einfachste Weg scheint darin zu bestehen, die Endflächen des Kristalls mit elektrolytisch abgeschiedenen Metallen zu bedecken. Selbstverständlich muß dies mit sehr geringen Stromdichten geschehen. In vielen Fällen gelingt es überhaupt nicht, weil die Grenzschichten die unmittelbare Berührung mit den Ionen der Lösung verhindern (Silberglanz). Aber auch in anderen Fällen entzieht es sich jeder Beurteilung, ob sich das Metall vollkommen gleichmäßig an dem zu untersuchenden Leiter niederschlägt und ob nicht etwa Überbrückungen eintreten. Außerdem wird bei Anwendung dieser Methode vorausgesetzt, daß an den Grenzflächen keine Veränderungen durch einen chemischen Umsatz hervorgerufen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit eines derartigen Umsatzes nimmt mit steigender Temperatur rasch zu, es entsteht ein fremder, veränderlicher Widerstand, der die Bestimmung von Widerstand und Widerstandsänderung des Leiters vereitelt. Bei einem Kristall aus Silberglanz, der zwischen polierten Goldflächen liegt, kann man schon bei Zimmertemperatur nach einigen Tagen beobachten, daß die an den Kristall anliegenden Spiegel eine Trübung erfahren haben. Bei höheren Temperaturen entsteht auf dem Golde ein braunroter Fleck, dessen Entstehen der Bildung eines Goldsulfids zuzuschreiben ist[1]). Nach längerer Berührung klebt der Kristall derart auf der Metallplatte, daß er erst mit Hilfe einer Pinzette losgetrennt werden kann. Auch Bleiglanz teilt diese Eigenschaft, in sichtbarem Grade allerdings erst bei höherer Temperatur. Wiederholt ließ sich beobachten, daß von etwa 130^{0} aufwärts ein matter Hof um die Berührungsstelle auf dem Goldspiegel bemerkbar wird.

Nach einer Beobachtung von Dolezalek tritt an der Berührungsfläche von Bleisuperoxyd mit einer Bleiplatte, die mit dem positiven

1) Da durch den Vorgang auch freies Silber entstehen muß, so kam Hittorf auf die Vermutung, daß Ag_2S elektrolytisch leite. Vgl. Baedeker. a. a. O.

Pol verbunden ist, ein Übergangswiderstand auf, der sein Entstehen der Bildung von Bleioxyd durch Abgabe von Sauerstoff von seiten des Superoxyds verdankt. Derartige chemische Angriffe von Metallverbindungen auf Metalle gibt es zur Genüge.

Auch bei der Berührung mit Quecksilber entstehen, wie es nicht anders zu erwarten ist, Reaktionen. Nur kann man sich von ihrem Auftreten Kenntnis verschaffen, während eine Verbindungsstelle, entstanden durch festen elektrolytischen Niederschlag, sich als unzugänglich jeder Kontrolle entzieht.

Ein anderer Weg ist, den Leiter zwischen weichen Metallzuleitungen derart einzupressen, daß bei weiterem Anziehen einer Preßschraube keine Abnahme des Widerstands mehr eintritt. Auf Grundlage dieses Verfahrens haben Koenigsberger und Schilling[1]) eine große Zahl von Messungen angestellt. Nach starkem Anziehen einer aus Nickel bestehenden Schraube soll der Übergangswiderstand unter 0,0001 Ω betragen und der gemessene Widerstand dem Wert des untersuchten Materials entsprechen, wenn auf die als Elektroden dienenden Platinplatten eine Zwischenschicht von reinem weichem Gold gelegt worden war.

Die Kristalle zeichnen sich durch große Sprödigkeit aus. Setzt man sie hohen Drucken aus, so ist man nie sicher, ob sie nicht feine Sprünge erhalten, die den Zusammenhang zerstören. Außerdem ändert sich der Druck einer Schraube mit der Temperatur, da Leiter und Bestandteile der Schraube verschiedene Wärmeausdehnung besitzen. Ob auf diesem Wege eine exakte Widerstandsmessung möglich ist, erscheint nicht über jeden Zweifel erhaben. In noch bedenklicherem Grade gilt dies bei Bestimmung des meist sehr kleinen Temperaturkoeffizienten.

Um ein Bild über den Einfluß des Druckes auf den Widerstand zu erhalten, war es notwendig, die Größe des Druckes zu messen. Die zu untersuchenden Kristalle hatten die Form von Kreiszylindern mit eben geschliffenen Grundflächen. Aus reichlich vorhandenen Erzstufen hatten Dr. Steeg & Reuter in Homburg v. d. H. mit großer Sorgfalt die Zylinder hergestellt. Sie wurden zwischen zwei etwas größere Messingzylinder gelegt, die auf den ihnen zugekehrten Seiten mit einer starken Goldschicht überzogen waren. Die mit Stahl polierten Goldflächen[2]) bildeten vollkommene Spiegel. Da die Grund-

1) J. Koenigsberger und K. Schilling, a. a. O. S. 181.

2) Man vergleiche die Polemik von J. Koenigsberger, O. Reichenheim und K. Schilling, Phys. Zeitschr. **12**, 1139, 1911.

flächen einiger Kristalle, wie Arsenkies und Silberglanz, gleichfalls ebene Spiegel bildeten, so lag nach der beschriebenen Anordnung Spiegel auf Spiegel. Es geschah dies ursprünglich in der Erwartung, daß auf diese Weise ein einwandfreier Kontakt zwischen den Leitern schon bei mäßigem Drucke herzustellen sein werde. Bei einem Einpressen der kurzen Zylinder, etwa in Platinmohr, werden diese um ein vom Druck abhängiges Stück verkürzt; aus diesem Grunde allein wäre es nicht möglich, Präzisionsmessungen des Widerstands auszuführen.

Die Kristalle bestanden sämtlich aus Schwefelmetallen, und zwar aus Arsenkies, Bleiglanz, Magnetkies, Schwefelkies und Silberglanz.

Der untere Messingzylinder stand auf einem niedrigen Dreifuß, der obere trug einen Teller aus dem gleichen Metall. Darauf konnte eine beliebige Anzahl von Bleischeiben, meist stufenweise, bis zu einem Gewicht von über 6000 g, das einem Druck von 9 Atmosphären entsprach, aufgelegt werden. Zunächst wurden die Messungen mit Wechselstrom und einer Brückenwalze vorgenommen. Als es sich aber herausstellte, daß es nicht einerlei war, ob als Vergleichswiderstand R 1, 10 oder 100 Ohm angewendet wurden, mußte die Methode, die keine Strommessungen gestattet, verlassen werden. Es wurde daher Gleichstrom gewählt, dessen Intensität mit Hilfe eines empfindlichen Westoninstruments gemessen wurde, das hinter dem zu messenden Widerstand in dem entsprechenden Zweige der Brücke eingeschaltet worden war.

Der gemessene Widerstand zeigte sich abhängig

1. von der angewendeten Stromstärke,
2. von der Größe des auf die Kristalle lastenden Druckes und
3. von der Dauer der Belastung.

Die Kurven, die die Abhängigkeit des scheinbaren Widerstands von der Stromstärke darstellen, zeigen bei Arsenkies, Bleiglanz, Magnetkies und Schwefelkies dasselbe typische Gepräge. Sie sind durchaus transzendenter Natur und lassen sich ebenso durch Exponentialgleichungen ausdrücken.

Ich kann mich daher begnügen, nur das Verhalten des Bleiglanzes anzugeben. Fig. 1 zeigt das Diagramm von Stromstärke und Widerstand. Kurve I entspricht einer Belastung von 1294 g. Die höheren Belastungen mit 2909, 3909 und 4909 g folgten einander auf dem Fuße und sind durch die Kurven II, III und IV gekennzeichnet. Nach mehrtägiger Belastung mit dem größten Gewichte entstanden die beiden ziemlich identischen Kurven V. Auch diese zeigen, daß das Ohmsche Gesetz nicht befolgt wird. In ähnlicher Weise

kommt zum Ausdruck, daß auch bei Arsenkies und Schwefelkies bei Anwendung derselben Drucke mit steigender Belastung zwar abnehmende, aber stets sicher nachweisbare Abweichungen vom Gesetze vorhanden sind.

Eine Ausnahme trat bei Magnetkies ein. Von einer Belastung über 3000 g war der Widerstand unabhängig vom Druck.

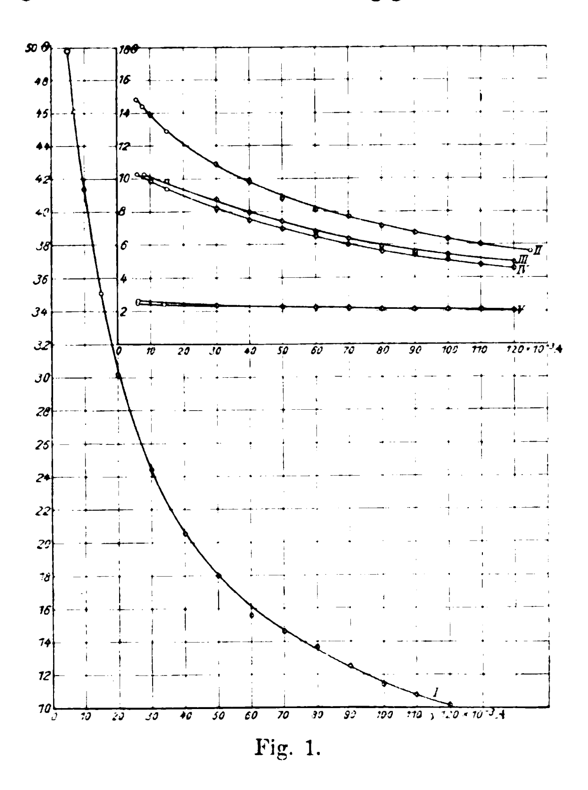


Fig. 1.

Das Widerstands-Druckdiagramm bei einer und derselben Stromstärke von 0,05 A gibt die Fig. 2. Die Kurven für Bleiglanz, Magnetkies und Schwefelkies sind mit den Buchstaben *B*, *M* und *S* bezeichnet. Auch der Charakter dieser Kurven scheint transzendental zu sein.

Die Goldplatten wurden darauf mit einer dichten Schicht von Platinmohr überzogen. Der Bleiglanzkristall zeigte bei einer Belastung von 3224 g bei einer Stromstärke von 0,006 A 3,87 Ω, bei einer solchen von 0,03 A dagegen 3,53 Ω. Bei der größten Belastung

von 6224 g ergab sich keine wahrnehmbare Abweichung vom Ohmschen Gesetze. Der Widerstand betrug aber immer noch 2,2 Ω. Er hatte sich gegenüber dem an Goldzuleitungen gefundenen nicht verringert. Im Platinmohr hatte sich ein Negativ gebildet. Es bestand aus einem vertieften, glatten Scheibchen, das im Vergleich zur sammetschwarzen Umgebung grau erschien.

Legt man einen Kristall aus Magnetkies zwischen Goldzuleitungen, so erhält man bei einem Drucke von 4909 g 0,12 Ohm, während derselbe Kristall unter dem gleichen Drucke zwischen polierten Messingplatten den halben Wert des Widerstands besitzt. Versuche mit Schwefelkies ergaben ein ähnliches Resultat.

Wenn man an Stelle eines Kristalls einen an den Grundflächen polierten Messingzylinder zwischen Gold- oder Messingplatten legt, dann findet sich von einem Drucke von 3800 g aufwärts nur mehr

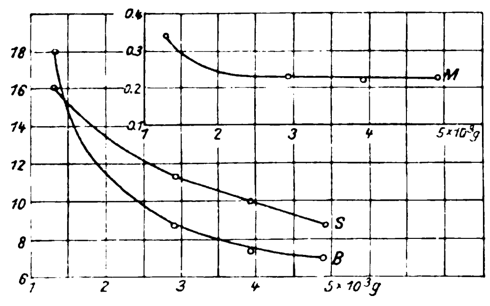


Fig. 2.

ein Widerstand vor, der unter 0,001 Ω gelegen ist. Die Abhängigkeit der gemessenen Widerstände von Stromstärke, Druck und Dauer der Belastung erlaubt den Schluß, daß zu den zweifellos kleinen Widerständen der Kristalle selbst ein Übergangswiderstand hinzutritt, der zwischen Metall und Kristall entsteht und von der Natur des untersuchten Materials abhängig ist. Da sich ferner nachweisen läßt, daß die gewählten Verbindungen auf die metallischen Zuleitungen chemisch reagieren, so kann ebenfalls behauptet werden, daß dieser Übergangswiderstand auch von der Natur der die Stromleitung vermittelnden Metalle abhängig sein wird. Es wird somit der Widerstand zwischen Metall und einem beliebigen festen Leiter abhängig sein von der Natur der beiden Leiter.

Man wird nun einwerfen, daß bei Anwendung bedeutend größerer Drucke der Übergangswiderstand völlig herausgepreßt werden könne,

wenn man außerdem dafür sorgt, daß die Kristalle in weiche Metalle eingedrückt werden. Man hätte dann nach Koenigsberger und Schilling[1]) in der Weise messend zu verfahren, indem man beobachtet, wann beim weiteren Anziehen einer Preßschraube der Widerstand nicht mehr abnimmt. Dann soll man ja nach der Behauptung der genannten Forscher „wirklich den richtigen Wert" des Widerstands erhalten.

Wie es damit bestellt ist, geht aus einer auf meine Veranlassung von A. Wesely durchgeführten Untersuchung hervor. Zunächst wurden mit Platinmohr überzogene Platinplatten als Zuleitung angewendet. Auch bei sehr kräftigem Anziehen der Preßschraube zeigte sich der Widerstand noch vom Drucke sehr abhängig und ergab Werte, die nicht einmal der Größenordnung nach mit den nach anderen Methoden ermittelten Widerständen übereinstimmten. Nun wurden die Platinplatten mit amalgamierten Bleistreifen vertauscht. Der zunächst untersuchte Zylinder aus Bleiglanz von Menthead ergab bereits unter mäßigem Drucke einen spezifischen Widerstand von 0,00596 Ω. Es mag dahingestellt bleiben, ob die verhältnismäßige Kleinheit des Widerstands dadurch zustande kam, daß sich an der Berührungsstelle der beiden Leiter das metallische Blei in gut leitendes Bleisulfid umsetzte. Durch kräftiges Anziehen der Preßschraube sank der Widerstand auf 0,00247, also auf den halben Wert. Nach längerem Zuwarten hatte der Widerstand weiter abgenommen; er betrug 0,00233 Ω.

Die Schraube wurde nun mehrmals vorsichtig angezogen und nach jedem Anziehen eine Messung vorgenommen. Man erhielt 0,00213, 0,00211, 0,00207 und 0,00215. Das letzte Anziehen hatte also zunächst negativen Erfolg. Doch ergab sich nach längerer Zeit $\sigma = 0{,}00192$. Am nächsten Tage betrug der Widerstand nur mehr 0,00155. Nun wurde die Schraube noch mehrmals weiter angezogen, zunächst wieder mit negativem Erfolg; der Widerstand stieg auf 0,00229 Ω. Nach mehreren Stunden hatte er aber wieder abgenommen und ergab 0,00142 als spezifischen Widerstand. Beim nächsten Anziehen der Schraube ging der Kristall in Trümmer, bevor also ein ausgesprochenes Minimum erreicht war.

Ein ähnliches Verhalten zeigte ein zweiter Bleiglanzkristall. Der kleinste Wert des spezifischen Widerstands vor der Katastrophe betrug $\sigma = 0{,}00150$ Ω. Reichenheim[2]) fand für $\sigma_{20^\circ} = 0{,}00265$ Ω.

1) J. Koenigsberger u. K. Schilling, a. a. O. S. 181.

2) O. Reichenheim, a. a. O. S. 34.

Ganz analog verhielt sich ein Zylinder von Schwefelkies aus Gellivare zwischen amalgamierten Bleiblechen.

Also ist auch auf diesem Wege eine Bestimmung des wirklich richtigen Wertes des Widerstands unmöglich.

Insbesondere ist bei dem Umstande, als auch ohne weiteres Anziehen der Schraube zeitliche, langsam verlaufende Änderungen des Widerstands eintreten, an eine Bestimmung des Temperaturkoeffizienten nicht zu denken. Es sei noch erwähnt, daß die Kristalle etwa 0,1 mm tief in die Bleche eingedrungen waren.

Damit ist gezeigt, daß man weder durch elektrolytischen Niederschlag von Metallen an die Endflächen des zu untersuchenden Materials noch durch Anwendung großer Drucke auf weiche metallische Zuleitungen eine vollständige Befreiung von den an den Grenzschichten vorhandenen Übergangswiderständen erreichen wird.

Es bleibt also nur ein dritter Weg übrig, wenn man nicht etwa eine Methode zur Widerstandsbestimmung ohne Zuleitungen verwendet, die freilich erst ausgearbeitet werden müßte. Dieser Weg besteht in der Verwendung von Quecksilber oder allgemeiner eines Metalls oder einer Legierung im flüssigen Zustande als Zuleitung. Schiebt man die Kristalle zwischen amalgamierte Goldplatten, auf denen noch ein Überschuß von freiem Quecksilber vorhanden ist, ein, dann erhält man für Arsenkies, Magnetkies und Schwefelkies Werte, die unabhängig sind von einer etwaigen Belastung der Kristalle und von der Stromstärke. Damit ist zweifellos ein Fortschritt erreicht. Die spezifischen Widerstände ergaben für Arsenkies 0,134 Ω, für Magnetkies 0,014 Ω und für Schwefelkies 0,0395 Ω. Doch hat man sich auch diesen Zahlen gegenüber noch skeptisch zu verhalten. Ich habe es deshalb zwar für wahrscheinlich, keinesfalls aber für bewiesen erklärt, daß der Übergangswiderstand eliminiert sei. Verfährt man auf dieselbe Weise mit Bleiglanz, so findet man, daß auch hier noch der Widerstand von Stromstärke und Druck abhängig ist; das ist ein sicheres Kriterium dafür, daß der Übergangswiderstand nicht vollständig beseitigt worden ist.

Eine Amalgamation der Kristalle tritt nicht ein; doch hat es sich gezeigt, daß die Grundflächen bald besser bald schlechter am Goldamalgam hafteten. Versuche, die über die Haftfestigkeit der Kristalle mit Hilfe einer Wage angestellt wurden, zeigten, daß Bleiglanz im Vergleiche zu den übrigen Sulfiden eine sehr geringe Haftfestigkeit besitzt. Am besten haftete Arsenkies. Die Haftfestigkeit hängt jedoch sehr von der Berührungsdauer, außerdem auch vom Zu-

stande des Amalgams ab; es führen Wägungen zu anderen Ergebnissen, wenn das Amalgam leichtflüssig oder wenn es zäh ist. Es wird daher kaum möglich sein, eine sichere Beziehung festzustellen zwischen der Haftfestigkeit und der Größe des Übergangswiderstands, wie vermutet worden ist.

Unter den Metallschwefelverbindungen ist Silbersulfid unstreitig die interessanteste. Faraday[1]) hat zuerst diese Verbindung untersucht und das Ergebnis in folgende Worte zusammengefaßt: „Es gibt meines Wissens außer Schwefelsilber keinen anderen Körper, welcher, so lange er heiß ist, hinsichtlich seiner Leitungsfähigkeit für Elektrizität von niederer Spannung mit den Metallen verglichen werden kann und, ganz unähnlich ihnen, diese Fähigkeit beim Erkalten verliert, während sie bei den Metallen im Gegenteil zunimmt". Bei der Untersuchung der gepreßten Pulver wurde gefunden, daß dieses Verhalten durch den physikalischen Zustand nicht beeinflußt wird. „Ob das als Niederschlag gewonnene amorphe Pulver, ob das durch Zerreibung eines Kristalls entstandene kristallinische Pulver in Stiftform gepreßt wurde, ob endlich die Masse unter Luftabschluß geschmolzen und in Drahtform gebracht wurde, stets zeigte sich dieselbe Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur[2])".

Da Silberglanz in einem Temperaturintervall von einigen hundert Graden das ganze Gebiet der Leitfähigkeit durchläuft, indem er in flüssiger Luft nahezu ein Isolator ist, bei $+200^0$ C jedoch nur mehr geringe Bruchteile eines Ohm besitzt, so kann er als Standard der von mir als B-Leiter bezeichneten angesehen werden.

Bei einer Untersuchung des Leitvermögens dünner aus Metalloxyden, Sulfiden usw. bestehender Schichten hat Baedeker[3]) gefunden, daß der Widerstand von Schwefelsilber unter dem Umwandlungspunkt von 175^0 zu groß war, um mit Wechselstrom gemessen zu werden. Koenigsberger selbst hat darauf verzichtet, seine Theorie an diesem Material zu erproben. Damit hat sich Montén[4]) beschäftigt. Er findet die Temperaturkurve des Widerstands durch die Formel von Koenigsberger darstellbar; α und β sind darin die Temperaturkoeffizienten des Silbers, die „Dissoziationskonstante" q beträgt etwa 5600.

1) M. Faraday, Pogg. Ann. **31**, 241, 1834.

2) F. Streintz, Leitvermögen, S. 47.

3) K. Baedeker, Ann. d. Phys. **22**, 758, 1907.

4) F. Montén, Ark. för Mat., Astron. och Fysik **4**, 31, 1908. Vgl. Beibl. d. Phys. **33**, 628, 1909.

Die Unregelmäßigkeiten, die ein Silberglanzkristall, gepreßt zwischen Goldflächen, in bezug auf seinen Widerstand zeigt, sind außerordentliche im Vergleich zum Verhalten der bereits erwähnten Kristalle. Es gelang erst nach vorangegangener zehntägiger Belastung mit 6000 g die Abhängigkeit des Widerstands von der Stromstärke zwischen ebenen polierten Silberblechen mit einiger Sicherheit zu verfolgen. Die in Fig. 3 dargestellte Kurve stellt diese Abhängigkeit dar. Auch sie ist transzendenter Natur und ähnelt in ihrem steilen Verlauf den Kurven, die die Beziehung zwischen Temperatur und Widerstand zur Anschauung bringen. Die krasse Nichtbefolgung des

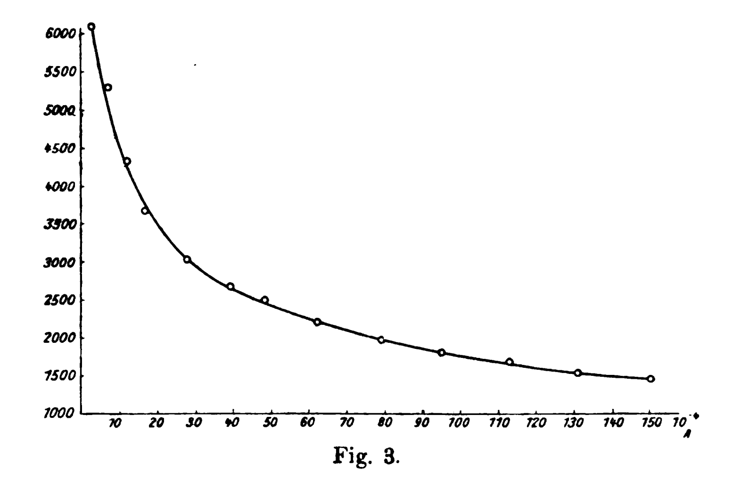


Fig. 3.

Ohmschen Gesetzes weist darauf hin, daß an den Grenzschichten ein großer Übergangswiderstand vorhanden ist, der durch Gasschichten hervorgerufen werden kann, die an der Oberfläche des Kristalls festgehalten werden. Ist das der Fall, dann erscheint es nicht ausgeschlossen, den Kristall davon zu befreien.

Zu diesem Zwecke wurde der Kristall zunächst an seinen Grundflächen mit einer Messerklinge sorgfältig abgeschliffen, um ihn von seiner adsorbierten Gasschicht tunlichst zu befreien. Dann wurde er in einen Metallbügel, der aus zwei voneinander durch Glimmerblättchen isolierten Hälften bestand, zwischen zwei mit einem Überschuß von Quecksilber bedeckten Goldplatten eingeschoben. Jeder Druck wurde zu vermeiden gesucht, damit nicht das Quecksilber durch den Kristall herausgepreßt wurde. Wie es sich später herausgestellt hat, haftet auch dieser Methode noch eine gewisse Unsicherheit an. Das Amalgam

wird nämlich, besonders bei länger dauernden Erwärmungen, leicht kristallinisch und der Kontakt geht verloren.

Es zeigte sich zunächst, daß der Widerstand, der aus dem Gefälle mit Hilfe eines empfindlichen Spiegelgalvanometers gemessen wurde, schon viel geringer war als zwischen festen Zuleitungen unter großem Druck. Immerhin machten sich noch grobe Schwankungen in der Stromstärke bemerkbar, die auf Entladungen in den Grenzschichten schließen ließen.

Zur Befreiung von den noch an den Kristallflächen vorhandenen Gasen wurde der Bügel erwärmt. Das geschah entweder mit einer Weingeistflamme oder im elektrischen Ofen. Der Widerstand sank rasch und änderte sich auch kaum, wenn der Bügel mit dem Kristall wieder Zimmertemperatur angenommen hatte. Der Widerstand eines Zylinders von 4,2 mm Höhe und einem Durchmesser von 9,8 mm betrug nur mehr 0,1 Ω!

Wurde der Kristall aus dem Bügel entfernt und nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt, dann ergab eine neue Widerstandsmessung zwischen Quecksilber einen Wert, der in der Größenordnung kaum verschieden war. Blieb er aber stundenlang an der Luft liegen, dann trat bei seinem neuerlichen Einschieben der große, stark veränderliche Widerstand auf. Daraus wurde geschlossen, daß es die vom Kristall absorbierte Luftschicht ist, die den Löwenanteil des Übergangswiderstands bildet.

Um den Rest der molekularen Gasschichten zu beseitigen, erschien es am zweckmäßigsten, die Erwärmung durch Ströme vorzunehmen. Da der Widerstand von Silberglanz bereits als klein anzunehmen war, so konnte erwartet werden, daß die Erhitzung hauptsächlich an den kritischen Flächen, den Berührungsstellen von Quecksilber und Kristall, eintreten werde. Diese Vermutung wurde bestätigt; es zeigte sich, daß sich die eine Goldfläche erhitzte, während die andere kalt blieb oder sich nur mäßig erwärmte. Ja, man konnte die Temperaturdifferenz aus der starken thermoelektrischen Kraft

$$Hg_{\text{heiß}} \mid Ag_2S \mid Hg_{\text{kalt}}$$

leicht bestimmen. Nach wiederholtem Schaben der Kontaktflächen des Kristalls, Beschicken der Goldplatten mit frischem Quecksilber, Hindurchleiten von Strömen bis zu 6 A besaß ein Exemplar 0,0797, ein anderes von gleichen Dimensionen 0,0496 Ohm bei Zimmertemperatur. Eine Temperaturdifferenz zwischen den „Lötstellen" war nicht mehr vorhanden.

Trotzdem war eine Bestimmung des Temperaturkoeffizienten nicht möglich. Das erste Exemplar erfuhr nämlich mit steigender Temperatur eine geringe Vergrößerung des Widerstands, während beim zweiten eine Abnahme, allerdings in recht engen Grenzen, eintrat. Es war also noch immer Übergangswiderstand vorhanden.

Mit Hilfe der bereits erwähnten Mittel, außerdem durch Hindurchleiten von Strömen bis zu 12 A konnte im Laufe eines Tages unter steter Überwachung der Potentialdifferenzen des Gefälles und der Thermokraft erreicht werden, daß der Widerstand auf einen geringen Bruchteil des früher gemessenen gesunken war. Er betrug einen Tag nach der Zusammenstellung 0,0039, zwei Tage danach 0,0037 Ω. Von der Stromstärke wird er nicht mehr beeinflußt. Wer vermag aber zu behaupten, daß der letzte Rest des Übergangswiderstands beseitigt worden ist? — Für den spezifischen Widerstand erhält man die Ungleichung $\sigma < 0{,}0067$.

Es läßt sich nachweisen, daß zwischen Quecksilber und Silberglanz ein chemischer Umsatz auftritt, der durch die Gleichung

$$Ag_2S + Hg = HgS + Ag_2$$

gegeben ist. Wenn nämlich das Quecksilber im Ofen vollständig verdampft, so erscheinen die Grundflächen des Kristalls versilbert und die Zuleitungen weisen zinnoberrote Flecken auf. Durch diesen chemischen Umsatz, dessen Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zunimmt, entsteht zweifellos eine Änderung des Leitvermögens, die eine verläßliche Bestimmung des Temperaturkoeffizienten und damit auch des Widerstands selbst höchst zweifelhaft gestaltet.

Da, wie nachgewiesen worden ist, die Reaktion des Silberglanzes sich bereits bei Zimmertemperatur bemerkbar macht, so wird sich auch der Widerstand mit der Dauer der Berührung von Kristall und Quecksilber ändern. Fünf Tage nach der Zusammenstellung erreichte er einen Wert von 0,0082 Ω, im Verlauf von weiteren vier Tagen sank er allmählich auf 0,0053 Ω herab.

Vorläufig hatte der Silberglanz seine Mission erfüllt. Da angenommen werden kann, daß sein Verhalten nicht vereinzelt dasteht, wenn auch die Übergangswiderstände anderer leitender Kristalle sich in weit bescheideneren Grenzen zur Geltung bringen werden, so erschien es nicht aussichtslos, neue Versuche an verschiedenen Verbindungen auf Grundlage der gemachten Erfahrungen anzustellen, um die Frage nach dem Charakter des Ubergangswiderstands und damit auch nach der Natur des Leitvermögens weiter zu klären. Zu diesem Zwecke schien es nützlich, einige von Koenigsberger und seinen Schülern

untersuchte Metallverbindungen auf ihren Temperaturkoeffizienten zu überprüfen. Dieser Aufgabe hat sich A. Wesely unterzogen. Die Arbeit erstreckte sich auf Kristalle von Schwefelkies (Fundorte Malmberget bei Gellivare, Lappland und Rio auf der Insel Elba) und Markasit (Leitmeritz, Böhmen). Außerdem wurde der bereits wiederholt untersuchte Bleiglanz aus Menthead geprüft.

An Stelle des Bügels verwendete Wesely Zellen aus Glas, die durch eine vertikale, entsprechend dicke Glasplatte in zwei quecksilberdichte Hälften geteilt waren. In ein kreisrundes Loch in der Mitte der Platte wurde der Kristall derart eingekittet[1]), daß die Grundflächen der Zylinder mit den Ebenen der Platte zusammenfielen. Nach sorgfältiger Reinigung der Grundflächen entweder durch Abreiben mit Petroläther bei den harten Kristallen von Schwefelkies und Markasit oder durch Abschleifen der weicheren Kristalle von Bleiglanz erfolgte die Füllung der Zellen mit reinem staubfreiem Quecksilber, das dann die Zuleitungen und das Thermometer aufnahm.

Die Beobachtungen an Bleiglanz (Menthead) lassen sich innerhalb der Temperaturen von -38^0 bis $+22^0$ genau durch die Formel

$$\sigma_{t'} = 0{,}00156\,[1 + 0{,}00478\,(t' + 37{,}7)]$$

darstellen, wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht.

t	$10^4 \cdot \sigma_{\text{beob.}}$	$10^4 \cdot \sigma_{\text{ber.}}$	Δ
$+22{,}0^0$	19,9	20,0	-1
$+2{,}7^0$	18,4	18,6	-2
$-12{,}3^0$	17,7	17,5	$+2$
$-18{,}6^0$	17,4	17,0	$+4$
$-32{,}1^0$	15,9	16,0	-1
$-37{,}7^0$	15,6	15,6	0

Daraus ergibt sich der spez. Widerstand bei 0^0 zu $0{,}00184\ \Omega$. Wird der Kristall nach seiner Abkühlung wieder auf Zimmertemperatur gebracht, dann hat der Widerstand ($\sigma_{19^0} = 0{,}00288$) bereits zugenommen. Also finden auch bei diesen niedrigen Temperaturen bereits Änderungen des Widerstands durch Bildung von Zwischenschichten statt. Bei höheren Temperaturen war eine Bestimmung des Temperaturkoeffizienten überhaupt nicht möglich, da sich die Widerstandsänderung unregelmäßig gestaltete.

An diesen Versuch, der die lineare Abhängigkeit des Widerstands

1) Am geeignetsten erwies sich ein Brei aus Kaolinpulver und Wasserglas.

von der Temperatur sicher stellt, wurde ein zweiter angeschlossen, der mir sehr instruktiv zu sein scheint.

Nachdem derselbe Kristall auf 104° im Quecksilberbade erwärmt worden war, blieb die Zelle fünf Tage lang sich selbst überlassen. Der „spez.“ Widerstand betrug dann bei Zimmertemperatur $w = 0{,}00441\ \Omega$. In w sind also bereits 140 Proz. Übergangswiderstand zum früher gemessenen Werte von σ_{22° hinzugekommen.

Die Zelle wurde wieder in die Kältemischung gebracht. Nachdem sie die Temperatur von — 34° angenommen hatte, ergaben die Messungen bei der allmählichen Erwärmung eine Abnahme des Widerstands.

t	$10^4\, w_{\text{beob.}}$	$10^4\, w_{\text{ber.}}$	Δ
— 33,9°	89	83	+ 6
— 28,1°	78	78	0
— 21,5°	71	73	— 2
— 13,1°	62	66	— 4
+ 15,0°	53	51	+ 2

Die berechneten Werte wurden aus der Koenigsbergerschen Formel

$$w_t = 0{,}0059\,(1 + 0{,}00957\, t) \cdot e^{-\frac{1412\, t}{(t + 273)\, t}}$$

gewonnen.

Es wurde erwähnt, daß bei Temperaturen von etwa 130° an auf einer polierten Glasplatte, auf der sich ein Bleiglanzkristall befindet, ein zunächst matter, später bräunlicher Hof um den Kristall entsteht. Der chemische Angriff des Sulfids auf das Metall scheint also darin zu bestehen, daß das Sulfid spurenweise in den gasförmigen Zustand übergeht und in diesem auf das Metall einwirkt. Das würde also sagen, daß der Kristall von einer Eigenatmosphäre umgeben ist, deren Tension von der Temperatur abhängt. Auch Silberglanz besitzt eine solche Eigenatmosphäre. Durch die vorangegangene Erwärmung von Bleiglanz auf 104° hat sich eine Gashaut zwischen ihm und dem Quecksilber ausgebildet. Infolgedessen kommt es zu Entladungen beim Anlegen einer Potentialdifferenz, die der Koenigsbergerschen Formel Genüge leisten.

In gewissem Sinne ähnlich verhielt sich Schwefelkies. Sofort nach dem Füllen der Zelle erfahren die Kristalle eine Widerstandszunahme bis zu 10 Proz., dann unterliegt der Widerstand keiner weiteren Änderung mit der Zeit. Beim Entleeren der Zelle bemerkt man, daß die Kristallflächen dunkel geworden sind. Dann bleiben sie vor

weiteren Angriffen geschützt. Der Widerstand verschiedener Kristalle von Malmberget zeigte nur kleine Schwankungen in den absoluten Beträgen und läßt sich innerhalb der Temperaturen von -37^0 bis $+90^0$ durch die Gleichung

$$\sigma_t = 0{,}00247\,(1 + 0{,}00228\,t + 0{,}0000027\,t^2)$$

gut darstellen. Die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werten sind in Fig. 4 durch Kreise ersichtlich gemacht. Der Widerstand der dunklen Grenzschichten ist in der angegebenen Gleichung mit enthalten. Über 100^0 ergaben die Messungen einen ganz unregelmäßigen Verlauf; auch war der Ausgangswert des Widerstands nach der Abkühlung nicht mehr zu erreichen, da der Widerstand bei fallender Temperatur zunahm.

Während also bei Bleiglanz der exponentiale (Koenigsbergersche) Charakter schon bei niedrigen Temperaturen sich Geltung verschaffte, war dies bei Schwefelkies erst bei Temperaturen von etwa 90^0 aufwärts der Fall.

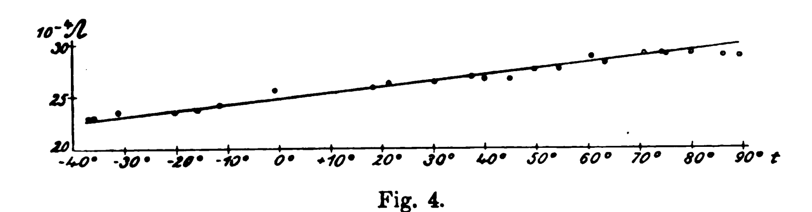


Fig. 4.

Beckman[1]) fand für denselben Schwefelkies die Beziehung

$$\sigma^t = 0{,}00294\,(1 + 0{,}00353\,t + 6\cdot 10^{-6}\,t^2).$$

Auch er ist mit den Messungen über 100^0 nicht hinausgegangen. Der bereits untersuchte Schwefelkies aus Rio ergab einen größeren Wert

$$\sigma_t = 0{,}00775\,(1 + 0{,}00314\,t + 0{,}0000038\,t^2)$$

zwischen den Temperaturen von -14^0 und 100^0. Eine mehrstündige Erhitzung des Kristalls auf 400^0 hatte keine Änderung des Widerstands, gemessen bei Zimmertemperatur, zur Folge. Es ist somit ein Übergang in eine besser leitende Modifikation nichtreversibler Natur nicht eingetreten.

Völlig anders gestaltete sich die Widerstandsänderung des Mar-

1) B. Beckman, Upsala Univ. Årsskrift, Mat. och Nat. 1, 28 u. 36, 1911. Man vgl. auch J. Koenigsberger, Phys. Zeitschr. 13, 281, 1912, Über „reversible" und „nichtreversible" Umwandlungen von Schwefelkies

kasits. Bei diesem Minerale zeigt sich die Bildung einer Oberflächenschicht in noch bedeutend höherem Maße als bei Schwefelkies, von dem es sich nur durch das Kristallsystem unterscheidet. Bei einer Temperatur von $-37{,}2^0$ erhielt Wesely für $\sigma = 4{,}973$, bei 18^0 1,677, bei 190^0 0,225 Ω.

Im Temperaturintervalle von 100^0 bis 140^0 traten Schwankungen auf, die zur Folge haben, daß die bei sinkender Temperatur erhaltene Kurve etwas gegen die größeren Ordinaten parallel verschoben erscheint. Nach mehrmaligem Erwärmen verliert sich diese Unstetigkeit.

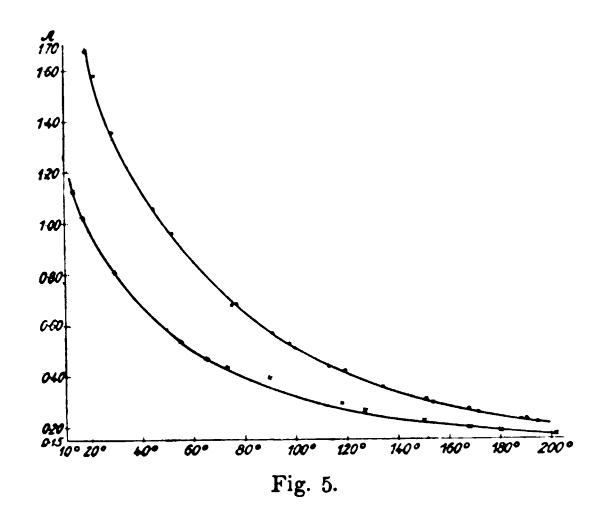


Fig. 5.

Das Diagramm Temperatur—Widerstand ist aus der Fig. 5 zu entnehmen. Die Kurve ist transzendent und würde sich zweifellos durch die Gleichung Koenigsbergers darstellen lassen.

Reichenheim[1]) gibt für einen Kristall von demselben Fundorte ∥ b bei Zimmertemperatur 10,25 Ω, ∥ den anderen Richtungen 23,1 und 23,5 Ω an. Seine Werte sind also durchschnittlich zehnmal so groß als die von Wesely gefundenen. Es mag als merkwürdiger Zufall bezeichnet werden, daß die von verschiedenen Forschern nach verschiedenen Methoden gewonnenen Werte so häufig um eine Zehnerpotenz voneinander abweichen! Trotzdem ist der Gang der Reichenheimschen Kurve (R.) ähnlich der Weselyschen (W.). Die Ordinaten der ersteren Kurve sind zum Vergleich in zehnfacher Verkleinerung in die Figur eingetragen.

1) O. Reichenheim, Inaug.-Diss., Freiburg i. Br., S. 32, 1906.

Man könnte also meinen, daß **Markasit** in die entvölkerte Gruppe der B-Leiter eingesprungen sei[1]).

Der Vorstand des Chemischen Instituts, Herr Prof. R. Scholl, hatte die Güte, durch Herrn Dr. E. Schwinger eine Mikroelementaranalyse nach einer von F. Pregl angegebenen, noch nicht veröffentlichten Methode ausführen zu lassen. Die Verbrennung von zwei noch nicht benützten Kristallen aus Schwefelkies von Malmberget und Markasit aus Leitmeritz wurde nicht mit CuO, sondern mit $PbCrO_4$ ausgeführt. Es ergab sich:

	Schwefelkies	Markasit
Masse	122,64 mg	120,64 mg
H_2O	0,83 „	0,84 „
CO_2	0,08 „	0,45 „
CO_2 in Proz.:	**0,06** „	**0,37** „

Die Mengen der eingeschlossenen CO_2 bei Schwefelkies und Markasit verhalten sich also wie 1:6, allerdings in der Voraussetzung, daß nicht ein Teil der CO_2 an das Metall gebunden ist. Ich spreche den beiden Herren für ihre Güte meinen herzlichsten Dank aus.

Markasit enthält also Hohlräume, die mit Kohlensäure gefüllt sind. Mithin sind von Natur aus ähnliche Verhältnisse gegeben, wie sie bei den von mir untersuchten gepreßten Pulvern aus Bleiglanz künstlich geschaffen worden waren.

Man hat demnach zu unterscheiden zwischen Übergangswiderständen an den Grenzen von Metall und Kristall und zwischen solchen, die im Inneren des Kristalls vorhanden sind. Der Übergangswiderstand kann durch Fremdkörper in allen Aggregatzuständen hervorgerufen werden. Sind sie gasförmig, dann nimmt der Widerstand mit der Temperatur zu und läßt sich durch eine Exponentialfunktion ausdrücken, die dem Vorgange der Entladung zwischen den Schichten Rechnung trägt, sind sie im flüssigen Zustand im Inneren enthalten, dann beginnt der Widerstand von einer bestimmten Temperatur an zu schwanken (Schwefelkies und Markasit von ungefähr 90^0 an), sind sie endlich fest, so entsteht eine lineare Verschiebung von Widerstand und Widerstandsänderung.

Ob es überhaupt gelingen wird, einheitliche Kristalle vom Übergangswiderstand auf überzeugende Weise zu befreien, bleibe dahin-

1) Eine nichtreversible Umwandlung des Markasits in Schwefelkies konnte, trotzdem ein Kristall durch längere Zeit auf über 400^0 erhitzt worden war, nicht beobachtet werden.

gestellt. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, daß es an einem Prüfstein fehlt, der unzweideutig erkennen läßt, ob der letzte Rest des Übergangswiderstands beseitigt worden ist. Die Probe auf Befolgung des Ohmschen Gesetzes wird unzureichend.

Das größte Interesse erregt der durch molekulare Gasschichten erzeugte Übergangswiderstand. Er stellt das Warnungszeichen vor auf dem Wege zum Glatteise des „Dissoziationsfeldes“ [1]).

Es soll nun ein Versuch gemacht werden, für den durch Gase erzeugten Übergangswiderstand ein mechanisches Bild zu gewinnen. Der Gesamtwiderstand W besteht aus dem Widerstand des Kristalls σ, vermehrt um den Übergangswiderstand u, also

$$W = \sigma + u.$$

u hängt, wie gezeigt worden ist, vom Druck, unter dem der Kristall steht, von der Zeitdauer der Belastung, ferner von der Stromstärke oder genauer von der an die Grenzschichten gelegten Potentialdifferenz und endlich von der Temperatur ab. An eine allgemeine Lösung des Problems ist nicht zu denken. Allein man kann sich eine Versuchsanordnung denken, bei der alle unabhängig Veränderlichen konstant erhalten werden bis auf eine. Soll diese die Temperatur sein, so gilt $u = f(T)$.

Durch die Entladung werden zwischen den verschiedenen durch molekulare Gasschichten voneinander getrennten Teilchen des Leiters bei einer beliebigen Temperatur T eine bestimmte Anzahl N von Stromlinien hergestellt werden.

Bei einer Temperatursteigerung um dT entsteht ein Zuwachs der Stromlinien dN. Dieser Zuwachs wird an homogenen Kristallen dadurch entstehen, daß der Übergangswiderstand durch Abfließen der an den Grenzschichten absorbierten Gase mit Steigerung der Temperatur abnimmt. Besteht dagegen der zu prüfende Leiter aus feinen Körnchen, die durch gasförmige Zwischenräume voneinander getrennt sind (gepreßte Pulver aus Blei und Silberglanz, Markasitkristalle), dann ist es wahrscheinlich, daß die durch die Temperatursteigerung bedingte Vergrößerung der Verrückungen kleinster zusammenhängender Teilchen einen lebhafteren Ausgleich der Potentialdifferenzen zwischen ihnen hervorruft. Es soll zunächst angenommen werden, daß dieser Zuwachs proportional sei den bereits vorhandenen Stromlinien. Diese Annahme führt zur Gleichung

$$dN = a \cdot N \cdot dT.$$

---

1) J. Koenigsberger, dieses Jahrb. 4, 165, 1907.

Da die Zahl der Stromlinien umgekehrt proportional ist dem Widerstand, so erhält man die Beziehung

$$u_t = u_0 e^{-at}, \tag{I}$$

worin u_0 den Überwiderstand bei 0° C und t die beliebige Temperatur ebenfalls in C-Graden bedeutet.

Eine zweite Annahme: Der Zuwachs der Stromlinien sei auch noch umgekehrt proportional der absoluten Temperatur; die Differentialgleichung lautet

$$dN = b \cdot N \cdot \frac{dT}{T} \cdot$$

Sie liefert für die Übergangswiderstände u_{T_1} und u_{T_2} die Beziehung

$$\frac{u_{T_2}}{u_{T_1}} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^b. \tag{II}$$

Diese Gleichung stimmt mit der von mir für die B-Leiter angegebenen empirischen überein.

Es soll noch eine dritte Annahme gemacht werden. Die Zunahme der Stromlinien sei umgekehrt proportional dem Quadrate der absoluten Temperatur, also

$$dN = c \cdot N \cdot \frac{dT}{T^2} \cdot$$

Die Gleichung liefert

$$\frac{u_{T_2}}{u_{T_1}} = e^{c\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}. \tag{III}$$

Sie hat die Gestalt der Reaktionsisochore, wovon man sich sofort überzeugen kann, wenn man $N = K$, $c = \frac{q}{R}$ setzt. Es stellt die Gleichung (III) den zweiten Faktor der Koenigsbergerschen Formel

$$u_t = u_0 e^{-\frac{ct}{273(273+t)}}$$

vor.

Zur Prüfung der Gleichungen wurde ein gepreßter zylindrischer Stift aus Silbersulfid gewählt. Er besaß eine Länge von 27,1 mm und einen Durchmesser der Grundfläche von 11,4 mm. Das amorphe Pulver aus chemisch reinem Ag_2S wurde im heißen Zustand auf hydraulischem Wege in Stiftform gebracht[1]). Zwei Silberlitzen, die aus mehreren hundert feinen Drähten bestanden, wurden mit ihrem einen Ende in je eine Vertiefung der Preßstempel hineingesteckt, während das andere Ende auseinandergebreitet und gleichzeitig mit

1) Das Herstellungsverfahren ist in F. Streintz, Leitvermögen, S. 24, beschrieben.

dem Pulver zusammengepreßt wurde. Nach den neuesten Erfahrungen wird man auch auf diesem Wege keinen übergangsfreien Kontakt erwarten dürfen. Allein es darf angenommen werden, daß eine Zirkulation von Luft an den Grenzen von Metall und Sulfid hintangehalten wird. Veränderlich ist somit nur der Übergangswiderstand im Inneren dieses Leiters. Der Stift wurde vor zehn Jahren im Wernerwerk von Siemens & Halske hergestellt. Das Pulver im Inneren dürfte also unter konstantem Druck stehen. Zahlreiche Messungen ergaben, daß die Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur zwischen 60° und 160° sich weitaus regelmäßiger verhalte als bei einem Kristall aus Silberglanz. Allerdings trat auch hier eine störende Erscheinung auf; sie besteht darin, daß der Stift, wenn man von niedrigeren zu höheren Temperaturen überging, einen etwas höheren Widerstandswert besaß, als umgekehrt. So erhielt man, stets sehr langsame Temperaturänderungen vorausgesetzt, bei 80°, beobachtet von 79° aufwärts, 84 Ω, und bei derselben Temperatur, von 81° abwärts, 82 Ω. Bei 165° erhielt man bei steigendem Thermometer 3,48 Ω, bei fallendem 3,37 Ω. Es wurden daher aus je zwei korrespondierenden Beobachtungen die Mittelwerte genommen.

Entscheidend für die Wahl dieses Materials war aber der Umstand, daß innerhalb der gewählten Temperaturgrenzen, für die die Gleichungen Anspruch auf Gültigkeit erheben können, der Widerstand des Leiters selbst ($\sigma < 0,0067\ \Omega$) vernachlässigt werden konnte. Der gemessene Widerstand war also der Übergangswiderstand allein.

In der folgenden Tabelle sind für jeden beobachteten Wert drei berechnete eingetragen.

Die Koeffizienten, deren Berechnung ich Herrn Dr. Wesely verdanke, in die Gleichungen eingetragen, sind für

$$u_t = 1393 \cdot e^{-0,03481\,t}, \tag{I}$$

für

$$u_T = \frac{1}{K} \cdot T^{-13,19}, \tag{II}$$

wobei $\log K = -35,5326$. In der Kolumne III sind die Beobachtungen nicht nach Gleichung (III), sondern nach der Koenigsbergerschen Formel berechnet, die die Gestalt

$$u_t = 1936 \cdot (1 + 0,02158\,t - 0,000125\,t^2) \cdot e^{-4550 \frac{t}{273\,(273+t)}} \tag{III$_K$}$$

annimmt. Bei ihrer Berechnung wurde zunächst $\alpha = \frac{1}{273}$, $\beta = 0$ gesetzt zur Ermittlung der „Dissoziationskonstante“ $q = 4550$ (Montén

hat einen Wert von 5600 angegeben). Trotzdem ergab die Berechnung von α und β mit Hilfe des gebildeten Mittelwerts für q unverhältnismäßig große Werte.

		I		II		III (Koenigsberger)	
t	u_t beob.	$u_{\text{ber.}}$	Δ	$u_{\text{ber.}}$	Δ	$u_{\text{ber.}}$	Δ
60°	171	172,6	−1,6	183	−12	178	−7
70°	121	121,8	−0,8	124	−3	123	−2
80°	83	86,0	−3,0	85	−2	86	−3
90°	61,1	60,8	+0,3	58,5	+2,6	60,8	+0,3
100°	43,6	42,9	+0,7	40,9	+2,7	42,9	+0,7
110°	31,1	30,3	+0,8	28,9	+2,2	30,4	+0,7
120°	22,1	21,4	+0,7	20,5	+1,6	21,6	+0,5
140°	10,6	10,6	0,0	10,7	−0,1	10,9	−0,3
150°	7,3	7,6	−0,3	7,8	−0,5	7,6	−0,3
160°	5,22	5,31	−0,09	5,72	−0,5	5,28	−0,06

Überblickt man die Tabelle, so findet man, daß nur die Gleichungen (I) und (III) in Betracht kommen können. Die in I angeführten Zahlen stimmen mit den beobachteten recht gut überein. Die größten Abweichungen liegen bei 80° und 120° und betragen 3,6 Proz. und 3,3 Proz. Die in III enthaltenen Werte zeigen bei 60° und 70° größere Differenzen als die in I, während sie bei allen höheren Temperaturen — dank dem Konstantenreichtum der Gleichung — fast mit diesen zusammenfallen.

Hervorzuheben ist, daß alle Gleichungen zu systematischen Differenzen führen. Der Grund dürfte folgender sein. Die Messungen des Widerstands wurden vor einem Jahre mit Wechselstrom und Telephon ausgeführt. Es war bei dieser Methode nicht möglich, die an die Enden des Stifts angelegten Potentialdifferenzen konstant zu erhalten. Um dies zu erreichen, hätte Gleichstrom angewendet werden müssen; außerdem wäre durch einen entsprechenden Regulierwiderstand im Hauptkreise zu sorgen gewesen, daß das Potentialgalvanometer bei allen Widerständen immer denselben Ausschlag gegeben hätte. Dann erst wäre die Bedingung $u = f(T)$ erfüllt gewesen, wenn man davon absieht, daß die Änderung der Temperatur auch mit einer Änderung des Druckes verknüpft ist.

Trotzdem wird man behaupten können, daß die Gleichung

$$dN = aN\,dT$$

den Übergangswiderstand, erzeugt durch Entladungen, gut charakterisiert mit der Beschränkung, daß der Widerstand des Leiters selbst zu

vernachlässigen ist. In ähnlicher Weise, wie es hier geschehen ist, ließe sich gewiß auch u als Funktion der Potentialdifferenz bei konstantem Druck und konstanter Temperatur darstellen.

Ist der Widerstand des Leiters gegenüber dem gemessenen nicht mehr zu vernachlässigen, so hat man von der Gleichung

$$w_t = \sigma_0 (1 + \alpha t \pm \beta t^2) + u_0 \cdot e^{-at}$$

auszugehen. Auch diese Gleichung gibt ein Minimum des Widerstands bei der Temperatur

$$t' = -\frac{1}{a} \cdot \ln \frac{\alpha \sigma_0}{a u_0}$$

bei Vernachlässigung der Größe β. Wesely hat an Bleiglanz die Werte für w und σ beobachtet. Es gilt freilich als höchst zweifelhaft, ob die gefundenen Werte von σ als übergangsfreie anzusehen sind. Es waren $\sigma_0 = 0{,}00184$, $\alpha = 0{,}00478$, $\beta = 0$. Aus den Beobachtungen von w_t findet sich $u_0 = 0{,}0040$ und $a = 0{,}00295$. Man erhält nach Einführung dieser Größen:

t	$10^4\, w_{\text{beob.}}$	$10^4 (\sigma + u)_{\text{ber.}}$	Δ
$-33{,}9^0$	89	84	$+5$
$-28{,}1^0$	78	78	0
$-21{,}5^0$	71	73	-2
$-13{,}1^0$	62	66	-4
$+15{,}0^0$	53	52	$+1$

Die Übereinstimmung ist unter Berücksichtigung der erwähnten Umstände befriedigend.

Ergebnis.

Bei allen untersuchten dunkelfarbigen Metallverbindungen tritt ein Übergangswiderstand auf, dessen vollständige Beseitigung auf unüberwindliche Schwierigkeiten zu stoßen scheint. Doch ist es möglich, ihn so weit herabzusetzen, daß homogene Verbindungen in bezug auf ihren Leitungswiderstand der für die reinen Metalle gefundenen empirischen Beziehung zur Temperatur

$$\sigma = \sigma_0 (1 + \alpha t \pm \beta t^2)$$

genügen.

In bezug auf die Güte ihres Leitvermögens schließen sich die untersuchten Verbindungen wahrscheinlich unmittelbar an die reinen Metalle an; die spezifischen Widerstände lassen sich nämlich durch folgende Ungleichungen ausdrücken:

	$10^4\,\sigma <$
CuS . . .	1,25 [1]) in dünner Schicht
PbO_2 . . .	2,3 als gepreßtes Pulver
CdO . . .	12 [1]) in dünner Schicht
Bleiglanz .	15 Kristall
Schwefelkies	23 Kristall
Silberglanz .	67 Kristall
Cu_2S . . .	110 als gepreßtes Pulver.

Der durch Gasschichten an den Grenzen oder durch Gaseinschlüsse im Inneren der Leiter hervorgerufene Übergangswiderstand ist durch die Gleichung $u = u_0 e^{-at}$ darstellbar.

1) K. Baedeker, Ann. d. Phys. **22**, 765, 1907.

Graz, Weihnachten 1912.

(Eingegangen 23. Dezember 1912.)

Über den Einfluß der Kaltformgebung und des nachfolgenden Ausglühens auf die Eigenschaften von Eisen und Stahl[1]).

Von **P. Goerens.**

Mit 9 Figuren und Tafel VI und VII.

Erster Teil.

Der Einfluß der Kaltformgebung auf die Eigenschaften von Eisen und Stahl.

Wird ein Metall bei gewöhnlicher Temperatur über seine Elastizitätsgrenze hinaus beansprucht, so verändern sich seine Eigenschaften. Unabhängig davon, ob die bleibende Formveränderung durch Hämmern, Ziehen, Kaltwalzen oder irgendein anderes Verfahren hervorgerufen wird, erfolgt die Veränderung der Eigenschaften in dem Sinne, daß das Material der weiteren Formveränderung einen größeren Widerstand entgegensetzt als vorher. Während die meisten Metalle im normalen

1) Ferrum **10**, 65, 1912. Mitteilungen aus dem eisenhüttenmännischen Institut der Kgl. Technischen Hochschule, Aachen.

Zustande bildsam sind und infolgedessen bei gewöhnlicher Temperatur eine weitgehende Formgebung vertragen, nimmt die Bildsamkeit mit zunehmendem Deformationsgrad ab und verschwindet schließlich vollständig. Das Metall ist dann in einen Zustand übergegangen, welcher besonders dadurch charakterisiert ist, daß eine weitere bleibende Formänderung ohne Zerstörung des Probestückes nicht mehr möglich ist. Dieser Zustand läßt sich durch geeignetes Ausglühen beseitigen, wodurch alle Eigenschaften wieder auf ihren ursprünglichen Wert zurückgeführt werden. Im gewöhnlichen Zustand, der durch Ausglühen vollkommen hergestellt werden kann, bezeichnet man das Metall als weich, während man von einem Metall, das durch mechanische Bearbeitung eine bleibende Deformation erhalten hat, als hartem, kaltgerecktem oder mechanisch gehärtetem Metall spricht.

Herstellung des Versuchsmaterials.

Außer einigen möglichst kohlenstoffarmen Eisensorten, Schweißeisen, Thomas-, Siemens-Martin- und Elektroflußeisen gelangte eine Reihe von Eisen-Kohlenstofflegierungen zur Untersuchung, deren Kohlenstoffgehalt bis zum eutektoiden (0,9 Proz.) gesteigert wurde. Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Materialien ist aus Tabelle 1 zu ersehen.

Tabelle 1.

Chemische Zusammensetzung der Materialien.

Material	*C* Proz.	*Mn* Proz.	*P* Proz.	*S* Proz.	*Si* Proz.
Schweißeisen (Mat. 01—06) [1]	0,11	0,39	0,128	0,022	0,126
Thomasflußeisen (Mat. 1—6) .	0,09	0,43	0,077	0,053	Spuren
„ (Mat. 7—15)	0,07	0,48	0,080	0,056	0,006
Elektroflußeisen (Mat. 16—23)	0,27	0,43	0,023	0,015	0,167
„ (Mat. 24—30)	0,12	0,56	0,016	0,017	0,148
Elektrostahl (Mat. 31—38) .	0,62	0,65	0,045	0,017	0,223
Siemens-Martinstahl (Mat. 39 bis 44)	0,55	0,47	0,068	0,036	0,262
Siemens-Martinstahl (Mat. 45 bis 50)	0,78	0,38	0,016	0,019	0,113
Elektrostahl (Mat. 51—56) .	0,98	0,43	0,025	0,015	0,158

1) Die in Klammern befindlichen Zahlen entsprechen den laufenden Nummern in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Mechanische Vorbehandlung der untersuchten Materialien.

Mat.-Nr.	Mechanische Vorbehandlung	Durchmesser mm	Bearbeitungsmaß Proz.
	Schweißeisen 0,11 Proz. *C.*		
01	Walzdraht, naturhart	12,5	—
02	1 mal gezogen	11,8	10,8
03	2 mal „	10,8	25,4
04	3 mal „	9,7	39,8
05	4 mal „	9,4	43.6
06	5 mal „	9,0	48.3
	Thomasflußeisen 0,09 Proz. *C.*		
1	Walzdraht, naturhart	14,3	—
2	1 mal gezogen	13,0	17,5
3	2 mal „	12,0	30,0
4	3 mal „	10,8	43,1
5	4 mal „	9,7	53,8
6	5 mal „	9,0	60,4
	Thomasflußeisen 0,07 Proz. *C.*		
7	Walzdraht, naturhart	5,20	—
8	1 mal gezogen	3,97	41,6
9	2 mal „	2,83	70,5
10	3 mal „	2,37	79,5
11	4 mal „	2,00	85,7
12	5 mal „	1,70	89,2
13	6 mal „	1,37	93,2
14	7 mal „	1,18	95,2
15	8 mal „	0,98	96,5
	Elektroflußeisen 0,27 Proz. *C.*		
16	Walzdraht, naturhart	15,0	—
17	1 mal gezogen	14,3	9,1
18	2 mal „	13,8	15,4
19	3 mal „	13,2	22,6
20	4 mal „	12,7	28,3
21	5 mal „	11,2	44.3
22	6 mal „	8,2	70,2
23	7 mal „ (Risse)	7,6	71,2

Mat.-Nr.	Mechanische Vorbehandlung	Durchmesser mm	Bearbeitungsmaß Proz.
	Elektroflußeisen 0,12 Proz. *C*.		
24	Walzdraht, naturhart	15,0	—
25	1 mal gezogen	14,3	9,1
26	2 mal „	13,9	14,2
27	3 mal „	13,2	22,6
28	4 mal „	12,7	28,3
29	5 mal „	11,2	44,3
30	6 mal „	8,2	70,4
	Elektrostahl 0,62 Proz. *C*.		
31	Walzdraht, naturhart	15,0	—
32	1 mal gezogen	14,3	9,1
33	2 mal „	13,9	14,2
34	3 mal „	13,2	22,6
35	4 mal „	12,7	28,3
36	5 mal „	11,2	44,3
37	6 mal „ (Risse)	—	—
38	7 mal „ (Risse)	—	—
	Siemens-Martinstahl 0,55 Proz. *C*.		
39	Walzdraht, naturhart	5,37	—
40	1 mal gezogen	4,36	34,0
41	2 mal „	3,60	55,0
42	3 mal „	3,00	62,6
43	4 mal „	2,48	78,6
44	5 mal „	1,98	86,5
	Siemens-Martinstahl 0,78 Proz. *C*.		
45	Walzdraht, naturhart	5,30	—
46	1 mal gezogen	4,58	25,4
47	2 mal „	4,22	36,7
48	3 mal „	3,84	47,5
49	4 mal „	3,43	58,5
50	5 mal „	3,03	67,5
	Elektrostahl 0,98 Proz. *C*.		
51	Walzdraht, naturhart	15,0	—
52	1 mal gezogen	14,3	9,1
53	2 mal „	13,9	14,2
54	3 mal „	13,2	22,6
55	4 mal „	12,7	38,3
56	5 mal „	12,3	32,8

Die Formgebung erfolgte in den meisten Fällen durch Ziehen, da bei diesem Verfahren eine sehr gleichmäßige Beanspruchung sowie genaue Abmessungen erzielt werden können. In einzelnen Fällen wurden zum Vergleich auch kaltgewalzte Proben untersucht.

Als Maß für die stattgehabte Formveränderung wurde die Querschnittsverminderung gewählt, ausgedrückt in Prozenten des ursprünglichen Querschnitts. Dieser Wert soll als Bearbeitungsmaß bezeichnet werden. Es ist demnach

$$R = \frac{Q - Q'}{Q} \cdot 100,$$

worin:

R = Bearbeitungsmaß = Querschnittsverminderung in Prozenten des ursprünglichen Querschnitts,

Q = ursprünglicher Querschnitt in qmm,

Q' = endgültiger Querschnitt in qmm.

In Tabelle 2 ist eine Zusammenstellung sämtlicher untersuchter Proben mit dem Bearbeitungsmaß gegeben.

Die Tabelle 2 läßt erkennen, daß der Betrag, bis zu welchem die Kaltformgebung von normalem Material getrieben werden kann, ohne daß es seinen Zusammenhang verliert, sowohl von den ursprünglichen Abmessungen, als auch von der chemischen Zusammensetzung, insbesondere dem Kohlenstoffgehalte, abhängig ist.

Ein Faktor, welcher die Wirkungen der Kaltbearbeitung ebenfalls deutlich beeinflußt, ist die Zeit. Namentlich in den ersten Minuten und Stunden nach der Formgebung läßt sich diese Wirkung nachweisen. Um für die vorliegende Arbeit vergleichbare Verhältnisse zu erhalten, wurden alle Proben vor der Untersuchung etwa 3 Monate lang gelagert. Wenn auch nach dieser Zeit das Material keineswegs zur Ruhe gekommen ist, so erfolgen doch die Änderungen derart langsam, daß die Resultate vergleichbar sind. Das in der beschriebenen Weise vorbehandelte Material wurde nun auf seine Eigenschaften hin untersucht und zwar wurden bestimmt:

die elastischen Eigenschaften, Elastizitätsmodul, Proportionalitäts- und Elastizitätsgrenze,

die Festigkeitseigenschaften, Fließgrenze, Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Kontraktion,

die Härte nach den Verfahren von Brinell und Shore,

das spezifische Gewicht,

der elektrische Leitungswiderstand,

die **magnetischen Eigenschaften**, Permeabilität, Remanenz, Koerzitivkraft, Hysteresis,

die **Lösungsgeschwindigkeit** in verdünnter Schwefelsäure,

die **Struktur**.

Die elastischen Eigenschaften.

Die vorliegenden Bestimmungen des Elastizitätsmoduls sowie der Proportionalitäts- und Elastizitätsgrenze erfolgten in der Weise, daß mit Hilfe von Spiegelapparaten Martensscher Konstruktion die Spannungs-Dehnungskurven aufgestellt wurden. Auf jede Belastungsstufe folgte eine Entlastung auf konstante Initialspannung unter Bestimmung der bleibenden Dehnung. Aus den erhaltenen Werten wurde die Spannungs-Dehnungskurve konstruiert. Es war ursprünglich beabsichtigt, die wahre Elastizitäts- und Proportionalitätsgrenze festzustellen (in den Kurven mit E und P bezeichnet), jedoch erwies sich, wie aus den Kurven hervorgeht, die Bestimmung als zu ungenau, da namentlich bei gezogenem Material die Kurve der bleibenden Dehnungen sich unter einem sehr spitzen Winkel von der Ordinate entfernt, ebenso wie die Kurve der gesamten Dehnungen mit einem sehr spitzen Winkel in die Gerade übergeht.

Um jedoch Vergleichswerte für Elastizitäts- und Proportionalitätsgrenze zu erhalten, wurde in Anlehnung an staatliche Prüfungsvorschriften unter Elastizitätsgrenze (E') diejenige Spannung bestimmt, welche eine bleibende Dehnung von 0,025 Proz. hervorbrachte, während als Proportionalitätsgrenze (P') diejenige Spannung galt, bei welcher die Kurve der Gesamtdehnungen sich um 0,025 Proz. von der Geraden entfernt hatte.

Diese Verhältnisse lassen sich am leichtesten an Hand der Fig. 1 übersehen. In Fig. 1 stellt Kurve 1 die bleibenden Dehnungen des Walzdrahtes aus weichem Thomasflußeisen (Material 7) dar, Kurve 2 die Gesamtdehnungen. Die Kurven 3, 5 und 7 entsprechen den bleibenden, 4, 6 und 8 den Gesamtdehnungen der 1mal, 3mal und 7mal gezogenen Drahtproben. Die Veränderungen, welche die Kurven erfahren haben, sind bereits nach dem ersten Zug deutlich zu erkennen. Während die Kurven 1 und 2 ziemlich scharf umbiegen, bald nach Überschreitung der Punkte E' und P' eine horizontale Richtung einschlagen und das Material zu fließen beginnt, steigen die Kurven 3 bis 8 um so steiler an, je größer das Bearbeitungsmaß ist. Um zu zeigen, wie unsicher in allen diesen Fällen die Ermittlung der wahren Proportionalitäts- und Elastizitätsgrenze ist, sind außer den Punkten

E' und P', den praktischen Elastizitäts- und Proportionalitätsgrenzen, die Punkte E und P eingetragen, welche etwa den wahren Grenzen entsprechen würden. Man kann leicht erkennen, daß die Bestimmung der Lage dieser Punkte mit weit größeren Fehlern behaftet ist als diejenige der Punkte E' und P'.

Der Elastizitätsmodul ergibt sich aus der Neigung der Geraden AP zur Abszisse und entspricht der Tangente des Winkels.

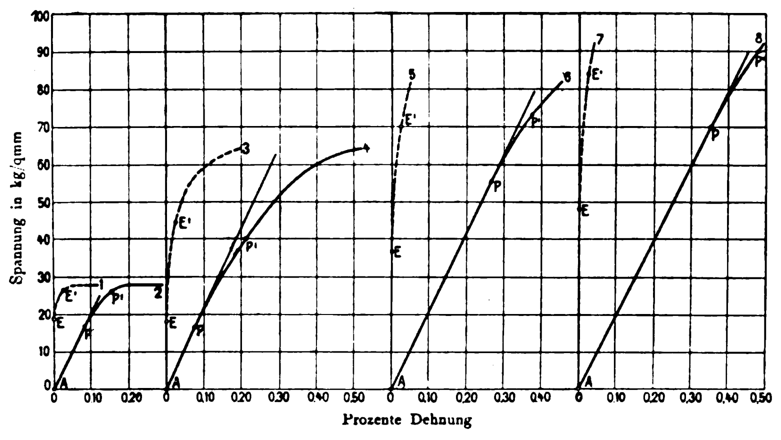


Fig. 1.

Versuchsresultate. Die wichtigsten Versuchsresultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Tabelle läßt erkennen, daß die Elastizitätsgrenze bei Eisen mit niedrigem und mittlerem Kohlenstoffgehalte bis in die Nähe von 90 kg/qmm gesteigert werden kann, wozu je nach dem Kohlenstoffgehalt ein Bearbeitungsmaß von 85—95 Proz. erforderlich ist. Sehr kohlenstoffreiches Material dagegen erreicht bereits nach wenigen Zügen seinen Höchstwert der Elastizitätsgrenze bei etwa 45 kg/qmm.

Die Proportionalitätsgrenze hat bei den untersuchten Proben in bezug auf die Elastizitätsgrenze keine bestimmte Lage. Letztere liegt im allgemeinen etwas niedriger mit Ausnahme der Fälle Mat. 7, 8, 9. Der Unterschied zwischen Proportionalitäts- und Elastizitätsgrenze ist im Vergleich zu der Genauigkeit, mit welcher diese Punkte überhaupt bestimmt werden können, sehr gering. Demnach gilt für die Proportionalitätsgrenze das gleiche, was für die Elastizitätsgrenze ausgeführt worden ist.

Der Elastizitätsmodul bleibt praktisch unverändert. Das in

Tabelle 3.

Elastische Eigenschaften.

Mat.-Nr.	Mechanische Behandlung	Bearbeitungsmaß Proz.	Proportionalitätsgrenze kg/qmm	Elastizitätsgrenze kg/qmm	Elastizitätsmodul kg/qmm
	Thomasflußeisen (0,07 Proz. *C*).				
7	Walzdraht, naturhart	—	20,0	26,5	20000
8	1 mal gezogen	41,6	39,5	44,5	21500
9	2 mal „	70,5	61,5	63,0	21000
10	3 mal „	79,5	73,0	70,0	21000
11	4 mal „	85,7	83,0	78,5	20000
12	5 mal „	89,2	84,5	77,5	19800
13	6 mal „	93,2	87,5	81,5	20000
14	7 mal „	95,2	91,5	85,0	20100
15	8 mal „	96,5	90,0	83,5	20000
	Martinstahl (0,55 Proz. *C*).				
39	Walzdraht, naturhart	—	26,0	25,0	20500
40	1 mal gezogen	34,0	45,0	52,5	20200
41	2 mal „	55,0	48,0	54,0	19300
42	3 mal „	62,6	57,0	61,5	20800
43	4 mal „	78,6	68,5	74,5	19900
44	5 mal „	86,5	68,0	92,0	20000
	Martinstahl (0,78 Proz. *C*).				
45	Walzdraht, naturhart	—	24.5	26,0	21900
46	1 mal gezogen	25,4	38,5	36,0	21200
47	2 mal „	36,7	38,5	43 0	20500
48	3 mal „	47,5	45,5	44,0	19700
49	4 mal „	58,5	48,5	46,5	20000
50	5 mal „	67,5	48,0	46,0	17500

einzelnen Fällen bei sehr hohen Bearbeitungsstufen beobachtete Sinken dürfte wohl nur auf eine beginnende innere Materialzerstörung zurückzuführen sein.

Die Festigkeitseigenschaften.

Versuchsergebnisse. Die erhaltenen Resultate für Zugfestigkeit, Dehnung und Kontraktion sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.
Festigkeitseigenschaften.

Mat.-Nr.	Mechanische Behandlung	Bearbeitungsmaß Proz.	Fließgrenze kg/qmm	Zugfestigkeit kg/qmm	Dehnung Proz.	Kontraktion Proz.
	Thomasflußeisen (0,07 Proz. *C*).					
7	Walzdraht, naturhart	—	28,3	41,8	30,6	73
8	1 mal gezogen	41,6	64,6 [1]	66,0	8,5	45
9	2 mal „	70,5	—	83,5	6,2	31
10	3 mal „	79,5	—	92,0	6,0	29
11	4 mal „	85,7	—	95,0	6,3	30
12	5 mal „	89,2	—	100,9	5,7	25
13	6 mal „	93,2	—	104,0	4,9	20
14	7 mal „	95,2	—	108,1	5,2	25
15	8 mal „	96,5	—	(107,5)	—	(20)
	Martinstahl (0,55 Proz. *C*).					
39	Walzdraht, naturhart	—	36,9	65,5	23,3	38,0
40	1 mal gezogen	34,0	94,0 [1]	98,5	6,8	19,4
41	2 mal „	55,0	—	111,3	5,9	15,3
42	3 mal „	62,6	—	119,5	6,5	14,0
43	4 mal „	78,6	—	133,4	6,0	14,1
44	5 mal „	86,5	—	142,2	6,3	13,4
	Martinstahl (0,78 Proz. *C*).					
45	Walzdraht, naturhart	—	52,3	81,2	19,2	36,0
46	1 mal gezogen	25,4	—	101,4	7,6	24,2
47	2 mal „	36,7	—	109,0	6,9	19,8
48	3 mal „	47,5	—	121,0	5,9	20,2
49	4 mal „	58,5	—	126,2	6,2	17,5
50	5 mal „	67,5	—	128,0	6,0	15,5

1) Undeutlich ausgeprägt.

Durch die Kaltbearbeitung wird die Form des Zugdiagrammes des Materials verändert. In Fig. 2 sind drei Diagramme wiedergegeben. Kurve 1 entspricht Mat. 7, dem weichen Thomasflußeisen, Kurve 2 dem 1 mal gezogenen (Mat. 8), Kurve 3 dem 7 mal gezogenen (Mat. 14) Drahte. Während der naturharte Walzdraht eine auf der Kurve durch ein horizontales Stück deutlich ausgeprägte Fließgrenze zeigt, nach deren Überschreitung die Spannung langsam bis zur Bruchgrenze ansteigt, erheben sich die Spannungen der gezogenen Produkte (Kurven 2 und 3) rasch bis zur Bruchgrenze.

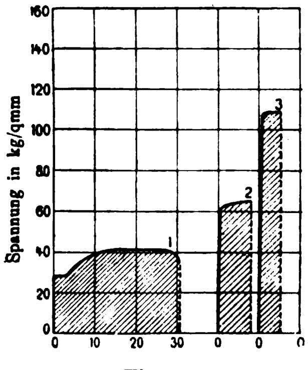


Fig. 2.

Die Zugfestigkeit nimmt fast proportional der erfolgten Formveränderung zu, während Dehnung und Kontraktion bereits nach dem ersten Zuge sehr erheblich gesunken sind.

Härte.

Die Bestimmung der Härte erfolgte sowohl nach dem Kugeleindruckverfahren von Brinell als auch nach dem Rückprallverfahren von Shore.

Im Prinzip beruht dies letztere darauf, daß ein Hammer mit abgerundeter Spitze aus Diamant oder gehärtetem Stahl auf eine ebene Fläche des zu untersuchenden Materials frei auffallen gelassen und die Höhe gemessen wird, bis zu welcher er wieder zurückspringt. Je härter das Material ist, um so größer ist die Sprunghöhe des Hammers.

Zur Vornahme der Versuche dienten zylindrische Abschnitte, an welche parallel zur Achse zwei Flächen angeschliffen wurden. Da die Beschaffenheit der Oberfläche von Einfluß auf das Versuchsresultat ist, wurden sämtliche Proben poliert.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

In allen Fällen ist eine deutliche Steigerung der Kugeldruckhärte nachzuweisen, und zwar ist bei den kohlenstoffärmeren Materialien die Härtesteigerung erheblicher als bei kohlenstoffreicheren. Um dies deutlich hervortreten zu lassen, ist in den beiden letzten Kolumnen die Härte des Ausgangsmaterials gleich 100 gesetzt und die übrigen Werte hierauf bezogen. Während bei den kohlenstoffarmen Materialien die maximale Härte 192 bzw. 196 Proz. der ursprünglichen beträgt, erreicht sie nur 176 und 127 Proz. bei Kohlenstoffgehalten von 0,6 und 0,9 Proz.

Tabelle 5.

Härte.

Mat.-Nr.	Mechanische Behandlung	Bearbeitungsmaß Proz.	Kugeldruckhärte (Brinell)	Sprunghärte (Shore)	Härte der Proben, bezogen auf diejenige des naturharten Materials = 100	
					Brinell	Shore
	Elektroflußeisen (0,12 Proz. C).					
24	Walzdraht, naturhart	—	135	26	100	100
25	1 mal gezogen	9,1	185	33	137	127
26	2 mal „	14,2	207	36	149	138
27	3 mal „	22,6	218	38	162	146
28	4 mal „	28,3	233	45	173	172
29	5 mal „	44,3	243	48	181	185
30	6 mal „	70,4	265	57	196	220
	Elektrostahl (0,62 Proz. C).					
31	Walzdraht, naturhart	—	185	33	100	100
32	1 mal gezogen	9,1	265	35	143	106
33	2 mal „	14,2	285	46	154	139
34	3 mal „	22,6	285	50	154	152
35	4 mal „	28,3	305	57	165	172
36	5 mal „	44,3	326	59	176	179
	Elektrostahl (0,98 Proz. C).					
51	Walzdraht, naturhart	—	285	59	100	100
52	1 mal gezogen	9,1	325	60	115	101
53	2 mal „	14,2	349	56	123	(95)
54	3 mal „	22,6	352	62	123	104
55	4 mal „	28,3	350	53	123	(89)
56	5 mal „	32,8	361	52	127	(87)

Dasselbe gilt für die Sprunghärte. Die Härtesteigerung ist eine ziemlich gleichmäßige, bis auf die eutektoide Probe, bei welcher keine Zunahme der Sprunghärte nachweisbar war.

Spezifisches Gewicht.

Durch die Kaltbearbeitung erfahren die Metalle eine Erniedrigung des spezifischen Gewichts. Der Betrag, um welchen es verringert wird, ist jedoch sehr gering, und nur bei den kohlenstoffärmeren Proben groß genug, um mit Sicherheit nachgewiesen zu werden. Es sei daher nur erwähnt, daß das spezifische Gewicht von Mat. 7 (Thomasflußeisen

mit 0,07 Proz. *C*) nach einem Bearbeitungsmaß von 95,2 Proz. (Mat. 14) von 7,851 auf 7,828 verringert wurde.

Leitfähigkeit.

Auch die Leitfähigkeit wird nur in geringem Maße durch die Kaltbearbeitung beeinflußt, und zwar erfährt sie eine eben nachweisbare Verminderung.

Magnetische Eigenschaften.

Bestimmungsmethoden. Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften erfolgte im vorliegenden Falle durch zyklische Magnetisierungen, welche mit Hilfe des Magnetisierungsapparats von Siemens & Halske nach Köpsel-Kath[1]) vorgenommen wurden.

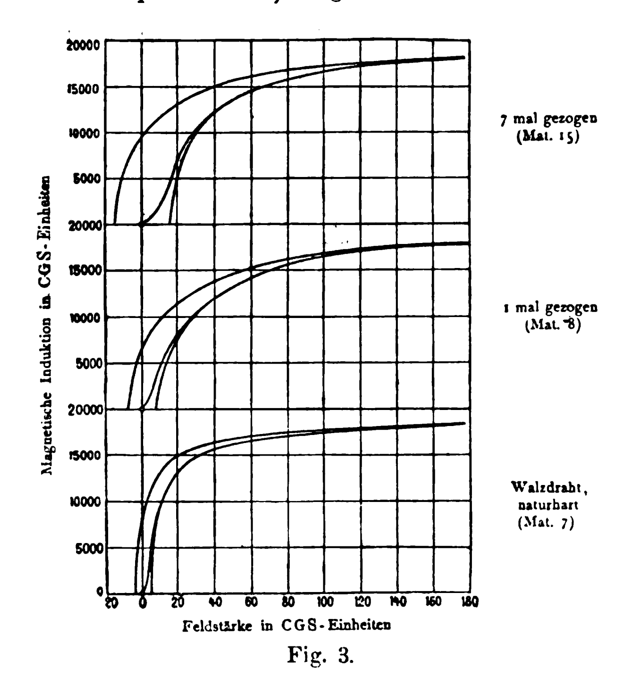


Fig. 3.

Die Magnetisierungen wurden bei einer ersten Versuchsreihe bis zur Sättigung, bei einer zweiten bis zur konstanten Feldstärke, bei einer dritten bis zur konstanten Induktion durchgeführt. Da die

1) Kath, Magnetisierungsapparat der Fa. Siemens & Halske, 1909, 3. Aufl. Verlag der Fa. Siemens & Halske, Berlin, Nonnendamm.

Tabelle 6. Magnetische Eigenschaften bei einer Magnetisierung bis zur Sättigung.

Mat.-Nr.	Mechanische Behandlung	Bearbeitungsmaß Proz.	Max. Feldstärke $\mathfrak{H}_{max.}$	Max. Ind. $\mathfrak{B}_{max.}$	Max. Perm.	$\mathfrak{H}$ bei $\mathfrak{B}_{max.}$	Remanenz cgs/Einh.	Koerzitivkraft cgs/Einh.	Hysteresis E erg/ccm
	Thomasflußeisen (0,07 Proz. *C*).								
7	Walzdraht, naturhart	—	178,0	18400	1091	5,5	8200	3,5	24400
8	1 mal gezogen	41,6	180,0	18200	442	10,4	6600	7,0	43950
9	2 mal „	70,5	178,8	18200	—	—	7900	10,1	—
10	3 mal „	79,5	179,8	17600	—	—	7600	11,0	—
11	4 mal „	85,7	178,9	18300	420	19,4	8000	12,7	75200
12	5 mal „	89,2	179,0	18000	415	23,1	9300	11,9	76000
13	6 mal „	93,2	178,8	18250	400	21,9	9200	13,0	77200
14	7 mal „	95,2	178,4	18300	410	20,0	9500	12,9	77000
15	8 mal „	96,5	178,0	18200	320	22,5	9800	14,8	78650
	Martinstahl (0,55 Proz. *C*).								
39	Walzdraht, naturhart	—	180,2	17850	471	17,0	9500	10,0	60100
40	1 mal gezogen	34,0	180,2	17550	306	28,7	7200	18,0	89700
41	2 mal „	55,0	178,0	17600	—	—	8000	17,0	—
42	3 mal „	62,6	180,7	17400	320	32,0	9600	17,4	93400
43	4 mal „	78,6	180,9	17550	312	31,0	8700	18,5	98200
44	5 mal „	86,5	181,0	17350	297	31,6	11600	18,5	104000
	Martinstahl (0,78 Proz. *C*).								
45	Walzdraht, naturhart	—	179,2	16600	327	27,5	10200	15,0	80600
46	1 mal gezogen	25,4	179,0	16700	290	38,4	8600	19,6	118700
47	2 mal „	36,7	179,0	16850	284	38,7	9100	18,5	112400
48	3 mal „	47,5	179,3	17000	279	38,3	10200	22,7	125900
49	4 mal „	58,5	179,0	16700	282	39,2	9900	22,1	129000
50	5 mal „	67,5	179,0	20100	281	39,3	11800	22,0	129500

Schlußfolgerungen der drei Reihen übereinstimmen, seien in Tabelle 6 nur die Werte der bis zur Sättigung magnetisierten Stäbe wiedergegeben.

Durch die Kaltbearbeitung wird die Form der Magnetisierungsschleife stark verändert. In Fig. 3 sind, um dies zu veranschaulichen, die Magnetisierungskurven des kohlenstoffarmen Thomasflußeisens in drei Stadien der Verarbeitung wiedergegeben. Während das Ausgangsmaterial eine schmale, steile Magnetisierungskurve besitzt, verbreitet sie sich durch die Kaltformgebung und verläuft flacher.

Charakteristisch für den Einfluß der Kaltbearbeitung ist der Umstand, daß bereits nach dem ersten Zug sämtliche magnetische Eigenschaften stark verändert werden.

Die Permeabilität wird auf weniger als die Hälfte vermindert, die Koerzitivkraft steigt rasch an. Dementsprechend wird auch die Hysteresis erhöht. Letztere steigt von 24400 bei dem naturharten Material (Nr. 7) auf 78650 bei dem Endprodukt (Nr. 15). Die Remanenz ändert sich nur wenig.

Lösungsgeschwindigkeit in Säure.

Da auch die Geschwindigkeit, mit der ein Metall sich in Säuren löst, von dem Grade seiner mechanischen Vorbehandlung abhängt, wurden die Proben in einer $^1/_{10}$-normal-Schwefelsäurelösung auf ihre Lösungsgeschwindigkeit hin untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in umstehender Tabelle 7 wiedergegeben.

Die Zahlen von Tabelle 7 lassen die Eigentümlichkeit erkennen, daß nach einer einstündigen Einwirkung der Säure noch keine Gesetzmäßigkeit nachgewiesen ist, während nach 4- bzw. 16 stündiger Angriffsdauer die kaltbearbeiteten Materialien wesentlich rascher in Lösung gehen als das naturharte Metall.

Gefüge.

Zur metallographischen Untersuchung dienten Probestücke, an welchen parallel zur Stabachse Flächen angeschliffen wurden. Zur bequemen Herstellung der Präparate mußten Stababschnitte von größerem Durchmesser gewählt werden.

In Lichtbild 1 ist die Struktur des naturharten Schweißeisens (Mat. 10) wiedergegeben. Die Grundmasse besteht aus unregelmäßig begrenzten Eisenkristallen, Ferrit, welcher in der Walzrichtung von Schlackenadern durchsetzt ist. Durch das Ziehen erfahren die Ferritkristalle eine Verzerrung, sie werden in der Ziehrichtung ausgedehnt,

Tabelle 7.
Lösungsgeschwindigkeit.

Mat.-Nr.	Mechanische Behandlung	Bearbeitungsmaß Proz.	In $\frac{n}{10}$ - Schwefelsäure gelöste Menge in mg pro qmm Oberfläche nach		
			1 Std.	4 Std.	16 Std.
	Thomasflußeisen (0,07 Proz. *C*).				
7	Walzdraht, naturhart	—	0,44	1,29	5,09
8	1 mal gezogen	41,6	0,46	1,46	6,66
9	2 mal „	70,5	0,12	1,47	9,97
10	3 mal „	79,5	0,07	2,57	25,07
11	4 mal „	85,7	0,20	2,80	26,80
12	5 mal „	89,2	0,17	2,67	30,67
13	6 mal „	93,2	0,16	2,32	26,72
14	7 mal „	95,2	0,35	2,58	—
15	8 mal „	96,5	0,20	3,75	—
	Martinstahl (0,55 Proz. *C*).				
39	Walzdraht, naturhart	—	0,15	0,38	1,30
40	1 mal gezogen	34,0	0,15	0,74	3,94
41	2 mal „	55,0	0,12	0,78	4,78
42	3 mal „	62,6	0,06	1,08	6,23
43	4 mal „	78,6	0,11	1,27	6,27
44	5 mal „	86,5	0,11	1,55	7,35
	Martinstahl (0,78 Proz. *C*).				
45	Walzdraht, naturhart	—	0,09	0,26	0,51
46	1 mal gezogen	25,4	0,07	0,24	0,64
47	2 mal „	36,7	0,06	0,29	1,41
48	3 mal „	47,5	0,04	0,20	1,17
49	4 mal „	58,5	0,05	0,37	1,85
50	5 mal „	67,5	0,09	0,55	1,96

wie Lichtbild 2 erkennen läßt. Die Schlackeneinschlüsse, welche infolge ihrer Sprödigkeit dieser Dehnung nicht folgen können, reißen auseinander und die umgebende Eisenmasse wird in die entstehenden Hohlräume hineingepreßt. Bei sehr stark fortgesetztem Ziehen besteht der Ferrit aus streifenförmig in die Länge gezogenen Kristalliten, in welchen die Schlacken perlenkettenartig eingelagert sind (s. Lichtbild 3).

Kohlenstoffhaltiges Material besteht aus einem mechanischen Gemenge von Ferrit und Perlit, ersterer kohlenstofffreies α-Eisen, letzterer ein eutektoides Gemenge von Ferrit und Cementit (Fe_3C) mit 0,9 Proz. *C*. Die durch das Ziehen hervorgerufene Strukturveränderung des Elektroflußeisens mit 0,27 Proz. Kohlenstoff ist in den Lichtbildern 4 bis

7 wiedergegeben. Es ist ersichtlich, daß beide Strukturbestandteile, der Ferrit sowohl wie der Perlit, an der Deformation teilnehmen und in der Ziehrichtung gestreckt werden.

Zweiter Teil.

Der Einfluß des Ausglühens auf die Eigenschaften des mechanisch gehärteten Flußeisens.

Als Versuchsmaterial diente Flußeisendraht folgender Zusammensetzung:

$$C = 0{,}08 \text{ Proz.}, \quad Mn = 0{,}39 \text{ Proz.}, \quad Si = 0{,}008 \text{ Proz.},$$
$$S = 0{,}056 \text{ Proz.}, \quad P = 0{,}059 \text{ Proz.}$$

Seine mechanische Vorbehandlung bestand darin, daß er von einem ursprünglich 7 mm dicken Walzdraht in fünf Zügen auf 2,7 mm gezogen wurde. Der Bearbeitungsgrad betrug demnach 85 Proz. Geeignete Abschnitte dieses Drahtes wurden verschieden lang auf verschiedene Temperaturen erhitzt und sodann auf Festigkeit, Biegefähigkeit, spezifisches Gewicht, Leitfähigkeit, magnetische und thermoelektrische Eigenschaften, Lösungsgeschwindigkeit, Lösungspotential und Gefüge untersucht.

Festigkeitseigenschaften.

Einfluß der Temperatur. — Aus Tabelle 8 und Fig. 4 ist der Einfluß der Glühtemperatur auf die Festigkeitseigenschaften zu ersehen.

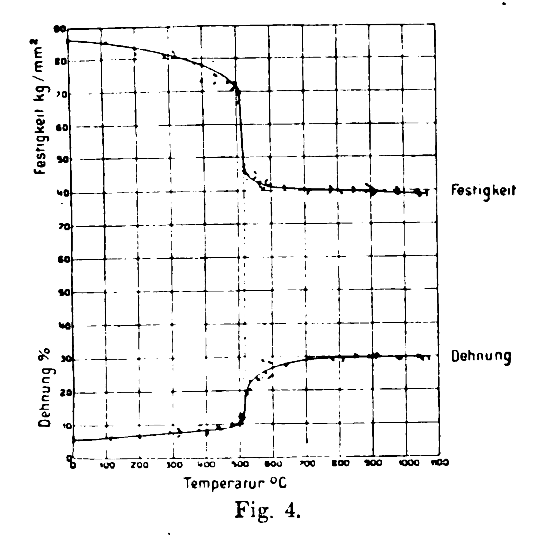


Fig. 4.

Tabelle 8.

Einfluß der Glühtemperatur auf die Festigkeitseigenschaften.

Glüh-temperatur °C	Fließgrenze kg/mm²	Festigkeit kg/mm²	Dehnung Proz.	Kontraktion Proz.
—	—	87,0	6,7	28,2
115	—	85,6	6,9	27,5
205	—	81,9	7,2	29,0
290	—	80,8	7,9	29,5
380	—	80,1	9,7	29,9
435	—	79,2	10,0	35,3
530	27,5	43,7	23,2	55,4
600	27,0	42,0	24,9	53,9
640	27,3	41,9	27,7	63,7
710	27,7	39,4	29,9	68,4
810	27,3	40,0	28,9	69,7
1070	27,9	39,8	29,6	69,9
315	—	82,2	8,5	25,7
400	—	78,1	8,0	26,8
440	—	75,0	8,9	25,3
480	—	73,2	10,1	28,7
500	—	72,9	12,4	24,9
510	—	70,0	12,9	29,2
520	27,0	45,9	19,9	32,4
555	27,8	45,9	23,5	58,7
570	27,5	41,4	29,4	54,9
590	26,9	42,0	28,9	56,7
780	27,4	41,3	29,5	58,3
850	28,0	40,9	30,7	63,2
890	27,4	41,9	30,3	64,0
905	27,3	40,1	30,5	64,0
910	27,7	40,0	30,7	66,7
980	27,4	40,7	29,5	66,9
985	27,2	39,5	29,9	64,3
1040	27,5	39,0	30,2	65,7
1050	27,4	39,1	29,4	66,0

Charakteristisch ist, daß bis zu etwa 520° die Festigkeit langsam sinkt, dann aber in einem sehr kurzen Intervall auf ihren normalen Wert von rund 40 kg/mm² fällt, der auch durch Glühen bei höheren Temperaturen keine wesentliche Veränderung mehr erfährt. Die Dehnung steigt ebenfalls zunächst langsam, dann plötzlich an, wächst dann noch etwas bis etwa 700°, um von dort ab konstant bei etwa 30 Proz. zu bleiben.

Von den vier untersuchten Reihen sind in Tabelle 8 nur zwei wiedergegeben, während in Fig. 4 sämtliche Einzelwerte eingetragen sind.

Tabelle 9.

Einfluß der Glühdauer auf die Festigkeitseigenschaften.

Glühdauer	Glühtemperatur °C	Festigkeit kg/mm²	Dehnung Proz.
nicht gegl.	—	86,4	4,9
10 Minuten	300	81,7	4,8
30 „	300	81,3	5,1
60 „	300	81,5	4,8
120 „	300	81,7	4,6
300 „	300	81,5	4,8
600 „	300	81,5	5,1
nicht gegl.	—	87,0	6,7
10 Minuten	360	79,9	7,3
30 „	360	79,1	6,8
60 „	360	78,8	7,6
300 „	360	78,4	7,8
600 „	360	78,2	8,1
nicht gegl.	—	87,0	6,5
10 Minuten	400	76,0	9,3
25 „	400	76,0	10,2
60 „	400	74,2	14,2
90 „	400	73,9	14,2
120 „	400	73,9	14,9
330 „	400	74,0	14,4
690 „	400	73,5	14,4
1260 „	400	73,3	14,6
1860 „	400	72,6	16,5
2700 „	490	71,9	17,6
nicht gegl.	—	86,8	6,9
5 Minuten	495	73,7	15,1
10 „	495	73,5	15,5
25 „	495	71,1	16,5
60 „	495	69,4	18,0
300 „	495	58,9	19,0
600 „	495	57,5	18,8
1440 „	495	57,3	18,8
2880 „	495	57,0	20,0

Einfluß der Glühdauer. Die in Tabelle 9 und Fig. 5 wiedergegebenen Versuchsresultate zeigen, daß bereits nach kurzer Glüh-

dauer die der betreffenden Temperatur charakteristische Einwirkung erreicht ist. Es lassen sich demnach die durch das Ausglühen bei be-

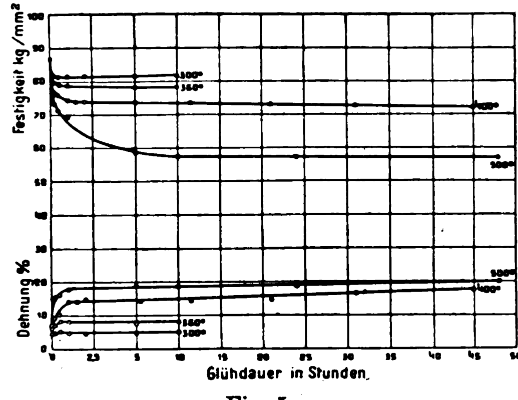


Fig. 5.

stimmter Temperatur zu erreichenden Werte nicht durch verlängertes Ausglühen bei niedrigerer Temperatur erzielen.

Biegefähigkeit.

Unter Biegefähigkeit, ausgedrückt durch die Biegezahl eines Drahtes, versteht man die Anzahl von Biegungen um einen bestimmten Winkel (90°) über eine abgerundete Kante von bestimmter Krümmung (Radius der letzteren = 5 mm), welche der Draht ausgehalten hat,

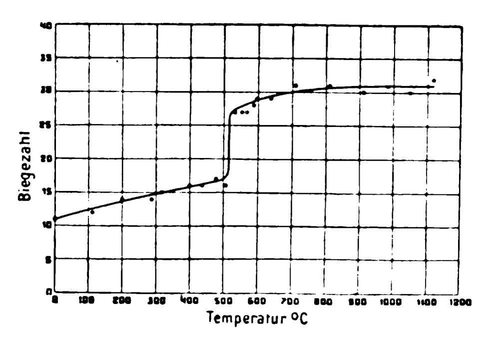


Fig. 6.

ohne zu brechen. Wie Fig. 6 und Tabelle 10 erkennen lassen, erfolgt bei 520° eine plötzliche rasche Einstellung auf den Normalwert des Materials.

Tabelle 10.
Einfluß der Glühtemperatur auf die Biegezahl.

Glüh-temperatur °C	Biegezahl	
	Einzelwerte	Mittelwerte
—	12, 10, 10, 12, 12	11
112	11, 12, 12, 13, 13	12
200	14, 14, 14	14
289	14, 14, 14	14
317	16, 14, 15	15
400	16, 16, 16	16
436	16, 16, 15	16
479	16, 17, 17	17
507	16, 16, 17	16
631	25, 27, 27, 27	27
554	27, 27, 27, 27	27
569	27, 26, 27, 27	27
588	28, 28, 28, 27, 27	28
598	30, 29, 29, 29	29
640	29, 29, 29, 28	29
712	30, 31, 30, 31, 31	31
811	30, 31, 31, 31	31
911	29, 29, 31, 31, 30	30
985	31, 31, 31, 34, 31	31
1050	30, 30, 29, 28, 29	30
1070	32, 33, 33, 33, 33	32

Spezifisches Gewicht. Leitfähigkeit.

Aus dem ersten Teile ging hervor, daß diese beiden Eigenschaften durch die Kaltbearbeitung nur in sehr geringem Maße beeinflußt wurden. Es zeigte jedoch auch hier die Temperatur von 520° einen raschen Anstieg des spezifischen Gewichts und der Leitfähigkeit.

Magnetische Eigenschaften.

Einfluß der Glühtemperatur. — Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 11 sowie den Fig. 7, 8 und 9 wiedergegeben. Die Permeabilität steigt zunächst langsam, dann rascher an und bleibt oberhalb 520° ziemlich unverändert. Die Remanenz zeigt bei 520° ein scharf ausgeprägtes Maximum. Koerzitivkraft und Hysteresis verlaufen einander ungefähr parallel. Beide sinken mit wachsender Glühtemperatur und erfahren oberhalb 520° keine bedeutenden Veränderungen mehr.

Tabelle 11.

Einfluß der Temperatur auf die magnetischen Eigenschaften.

Glühtemperatur °C	$\mathfrak{H}$ Max.	$\mathfrak{B}$ Max.	Remanenz	Max. Permeabilität	Koerzitivkraft	Hysteresis
nicht gegl.	133,8	17950	9450	437	10,5	60500
112	135,5	18100	9950	494	10,4	61400
200	135,2	18400	9500	522	9,8	55900
289	133,7	18100	9700	546	9,4	53800
317	134,2	18100	10450	621	8,6	52500
377	133,0	18000	11500	810	7,8	46100
400	135,0	18000	12100	1220	7,5	45500
436	132,0	18000	13600	1370	7,0	42300
479	133,0	18100	14600	—	5,8	37200
495	132,0	18300	14800	—	5,6	36900
507	133,7	18300	15000	1430	5,5	37000
531	135,2	18300	15050	1725	4,7	29700
554	133,7	18300	14600	1750	4,3	30200
569	133,4	18300	—	—	—	—
588	133,7	18300	—	—	—	—
598	132,5	18100	12750	1440	4,3	29200
640	132,8	18050	12700	1620	4.0	27000
712	132,2	17950	11750	1530	3,6	25900
780	—	—	—	—	—	—
811	131,1	17950	11500	1430	3,6	26300
905	—	—	—	—	—	—
911	133,0	17700	10550	1590	3,2	24500
985	133,0	17600	10500	1650	3,2	25000
1050	135,2	18100	10200	1560	3,1	23800
1072	133,6	17900	10050	1670	3,0	24000

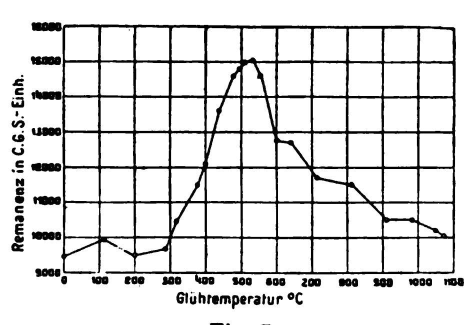


Fig. 7.

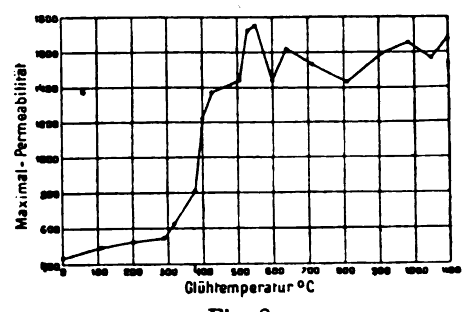


Fig. 8.

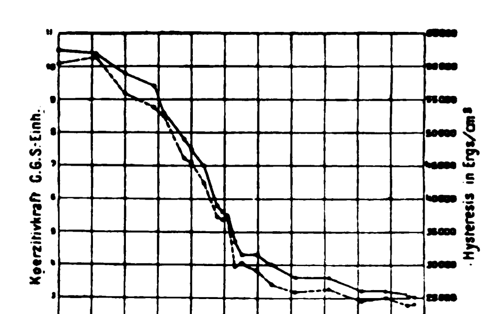


Fig. 9.

Einfluß der Glühdauer. — Wie aus den in Tabelle 12 wiedergegebenen Zahlenwerten hervorgeht, sind die Ergebnisse hier nicht so

Tabelle 12.

Einfluß der Glühdauer auf die magnetischen Eigenschaften.

Glüh-dauer	$\mathfrak{H}$ Max.	$\mathfrak{B}$ Max.	Max. Permeabilität	Remanenz	Koerzitivkraft	Hysteresis
Glühtemperatur 400—410°						
nicht gegl.	138,8	17950	437	9450	10,5	60500
10 Min.	136,0	18100	991	12200	7,5	43600
25 „	136,0	18050	876	12100	7,5	44000
60 „	135,1	18200	—	13000	6,9	42800
90 „	135,1	18150	1075	13050	6,9	43000
120 „	136,3	18300	1210	13100	6,5	40600
330 „	134,8	18300	1110	13600	6,4	43200
450 „	135,0	18200	1150	13450	6,4	43500
690 „	135,0	18300	1190	13850	6,2	43000
1260 „	136,0	18350	1280	14400	6,0	43200
1860 „	133,0	18100	—	14300	—	—
2700 „	134,0	18200	1270	14000	5,8	41500
Glühtemperatur 495—500°						
nicht gegl.	133,8	17950	437	9450	10,5	60500
10 Min.	132,0	18300	1180	14000	6,5	39300
25 „	132,1	18300	1450	14800	5,8	35800
60 „	132,0	18300	1350	15050	5,5	35000
300 „	132,0	18250	1360	14850	5,0	34200
600 „	133,0	18100	1330	14600	5,1	34600
1440 „	132,0	17800	910	14300	7,0	44200
2880 „	133,0	17450	820	14000	9,5	51000

einfach wie bei den übrigen Eigenschaften. Die Einstellung des Gleichgewichtszustands in magnetischer Beziehung scheint noch von Faktoren abhängig zu sein, die zurzeit unbekannt sind; eine Tatsache, auf die auch das sog. Altern der Dynamobleche hinweist.

Lösungspotential.

Die Potentialmessungen gaben in diesem Falle insofern ein Resultat, als auch hier die Temperatur von 520° dadurch ausgeprägt ist, daß die Potentialdifferenz gegen das gleiche Material ohne mechanische Härtung von hier ab praktisch gleich Null ist. Im übrigen schwanken die Werte ziemlich stark, wie die Zusammenstellung Tabelle 13 erkennen läßt.

Tabelle 13.

Einfluß der Glühtemperatur auf das Lösungspotential.

Glühtemperatur	Potentialdifferenz. Elektrolyt n/10 $FeSO_4$ schwachsauer nach Stunden:												
	0	1/2	1	3 1/2	6 1/2	21	28	46	Elektrolyt erneuert	1/2	2	7	Mittel
0	29	40	41	40	43	48	42	42	42	42	41	41	41
112	26	28	29	36	35	43	44	48	51	51	42	41	40
200	23	24	23	35	35	42	38	44	47	57	37	33	37
289	18	20	21	24	25	30	31	38	—	—	—	—	26
317	16	23	33	23	28	23	24	24	36	36	29	26	26
377	16	34	33	34	38	26	20	20	—	—	—	—	26
400	20	21	21	23	28	28	26	27	—	—	—	—	24
436	28	31	31	35	38	31	27	23	62	60	52	53	40
479	20	26	24	22	26	22	19	36	36	31	23	22	26
495	12	21	21	22	25	24	24	26	—	—	—	—	22
507	18	28	30	22	34	16	16	26	—	—	—	—	24
531	24	28	26	23	34	17	17	20	46	34	23	28	27
554	20	25	25	18	24	8	12	7	—	—	—	—	17
588	20	24	24	14	14	12	9	9	—	—	—	—	16
598	15	12	12	6	6	3	2	5	—	—	—	—	8
640	8	6	3	2	2	5	2	1	12	4	3	4	1
712	8	6	3	4	4	3	2	1	14	15	17	7	3
780	2	2	2	2	1	2	0	5	—	—	—	—	2
811	3	2	2	2	1	1	3	0	—	—	—	—	1
985	4	1	0	0	2	2	2	3	—	—	—	—	1
1050	0	5	4	4	2	2	2	2	9	9	7	0	5

Lösungsgeschwindigkeit in Schwefelsäure.

Entsprechend der Rückkehr in den normalen Zustand nimmt die Lösungsgeschwindigkeit ab, doch ist die Temperatur 520°, wie Tabelle 14 erkennen läßt, hier nicht besonders ausgeprägt.

Thermoelektrische Eigenschaften.

Es wurde nachgewiesen, daß bei einer thermoelektrischen Zelle, bestehend aus einem unbehandelten, also stark mechanisch gehärtetem Draht, und einem vollständig ausgeglühten zwischen der kalten und warmen Lötstelle eine Spannungsdifferenz von $10{,}4 \cdot 10^{-6}$ Volt herrscht bei einer Temperaturdifferenz von 69,7° C.

Tabelle 14.

Einfluß der Glühtemperatur auf die Lösungsgeschwindigkeit in Schwefelsäure.

Glühtemperatur	Gewichtsverlust in Milligramm pro cm² in 1 proz. Schwefelsäure während				
	den ersten 24 Std.	den zweiten 24 Std.	den dritten 24 Std.	den folgenden 48 Std.	in 120 Stunden
—	0,029	0,053	0,299	0,758	1,139
112	0,036	0,045	0,171	0,562	0,814
200	0,029	0,026	0,078	0,422	0,555
289	0,042	0,069	0,197	0,468	0,776
317	0,036	0,051	0,132	0,360	0,579
377	0,114	0,178	0,201	0,354	0,847
436	0,159	0,168	0,191	0,276	0,786
479	0,108	0,080	0,126	0,260	0,574
531	0,118	0,095	0,072	0,320	0,605
598	0,085	0,054	0,062	0,167	0,368
640	0,109	0,075	0,084	0,223	0,491
712	0,064	0,041	0,038	0,100	0,243
811	0,035	0,018	0,027	0,041	0,121
911	0,063	0,031	0,024	0,036	0,154
985	0,029	0,011	0,015	0,016	0,071
1050	0,028	0,020	0,015	0,023	0,086
1072	0,028	0,015	0,011	0,016	0,070

Gefüge.

Die metallographische Untersuchung zeigte, daß die Glühtemperatur 520° dadurch charakterisiert ist, daß das ursprüngliche verworrene,

sehnige Gefüge des Ausgangsmaterials körnig-kristallinisch geworden ist. Die Entstehung von Ferritkristallen, deren Abmessungen nach den verschiedenen Richtungen konstant ist, kann als Merkmal für die Rückkehr des Metalls in den normalen, weichen Zustand gelten. Die Lichtbilder 8 und 9 zeigen, daß nach dem Ausglühen das Metall, dessen Struktur ursprünglich etwa Lichtbild 3 entsprach, ein kristallinisch-körniges Gefüge erlangt hat.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

I. Teil.

Es ist an kohlenstoffarmen, sowie kohlenstoffhaltigen technischen Eisensorten untersucht worden, in welcher Weise die Kaltformgebung auf die verschiedenen Eigenschaften einwirkt.

1. Der Betrag, bis zu welchem bei gewöhnlicher Temperatur die Formveränderung fortgesetzt werden kann, ist abhängig:

a) von den ursprünglichen Abmessungen des zu verarbeitenden Stückes; die Kaltbearbeitbarkeit nimmt mit wachsenden Abmessungen ab;

b) von dem Kohlenstoffgehalte; mit steigendem Kohlenstoffgehalte vermindert sich die Kaltbearbeitbarkeit;

c) von dem Verfahren, welches bei der Kaltformgebung angewandt wird.

2. Die Veränderungen, welche die Eigenschaften erfahren, sind bei gleichem Bearbeitungsmaß verschieden. Die Empfindlichkeit der verschiedenen Eigenschaften der Kaltbearbeitung gegenüber ergibt sich aus folgender Tabelle. In dieser sind die Eigenschaften des bis zur äußersten Grenze gezogenen Flußeisens in Prozenten derjenigen des unbehandelten angegeben.

Lösungsgeschwindigkeit in Schwefelsäure	603
Koerzitivkraft	423
Fließgrenze	382
Proportionalitätsgrenze	346
Hysteresis	322
Elastizitätsgrenze	215
Sprunghärte	264
Zugfestigkeit	259
Kugeldruckhärte	192
Elektr. Leitungswiderstand	102
Elastizitätsmodul	100

Spezifisches Gewicht	99
Maximal-Permeabilität	35
Kontraktion	27
Bruchdehnung	17

3. Die Veränderungen, welche die verschiedenen Eigenschaften erleiden, verlaufen einander nicht parallel. Während bei einigen bereits nach dem ersten Grad der Kaltformgebung der Endwert fast erreicht ist, wächst bei anderen Eigenschaften die Veränderung mit steigendem Bearbeitungsgrad.

II. Teil.

1. Durch das Ausglühen von mechanisch gehärtetem Eisen können die ursprünglichen Eigenschaften wieder erlangt werden.

2. Solange die Glühtemperatur unterhalb 520° bleibt, kann auch durch sehr lange fortgesetztes Ausglühen die Wirkung der Kaltformgebung nicht beseitigt werden. Oberhalb 520° dagegen kann durch wenige Minuten dauerndes Erhitzen der ursprüngliche Zustand wieder hervorgerufen werden.

Um festzustellen, ob diese Temperatur von 520° eine für die verschiedensten Eisensorten gültige Konstante ist, wurden die Versuche an verschieden zusammengesetzten Materialien wiederholt. Es fand sich stets eine bestimmte Temperatur, bei welcher eine sprunghafte Veränderung vor sich ging, und zwar lag sie zwischen den Grenzen 520 und 560°.

3. Der Einfluß der Glühdauer tritt gegen denjenigen der Glühtemperatur zurück, so daß zur Erzielung einer bestimmten Wirkung kurzes Glühen bei hoher Temperatur nicht ersetzt werden kann durch verlängertes Ausglühen bei niedriger.

(Eingegangen 19. Februar 1913.)

Druckfehlerberichtigung.

In dem Bericht des Herrn J. Ishiwara, Über die Relativitätstheorie, dieses Jahrbuch 9, 560, 1912 sind folgende Druckfehler zu verbessern:

Seite 578, Zeile 3 ist statt t' zu lesen: l',
„ „ „ 5 „ „ t „ „ l,
„ 601, letzte Zeile ist statt T_{yx} zu lesen: $\mathfrak{T}_{yx}$.

Seite 611, Zeile 1 ist statt [$\mathfrak{D}$ curl $\mathfrak{B}$] zu lesen: [$\mathfrak{D}$ curl $\mathfrak{E}$],
die linke Seite der Gleichung (99f) auf Seite 596 muß heißen: ϱ',
die erste Gleichung von (142) auf Seite 605 muß heißen:

$$\left[\mathfrak{v}, \frac{\mathfrak{S}}{c^2} - \mathfrak{g}\right] + (\mathfrak{T} - \overline{\mathfrak{T}}) = 0.$$

Seite 625, Zeile 17 und 22 ist statt $\sqrt{\varepsilon\mu}$ zu lesen: $\sqrt{\varepsilon}$. (Man sollte sich hier auf ein unmagnetisierbares Medium beschränken.)

(Eingegangen 23. Januar 1913.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

E. Alberti, Neubestimmung der spezifischen Ladung lichtelektrisch ausgelöster Elektronen. Ann. d. Phys. **39**, 1133—1164, 1912.

G. Algranati, Ionizzazione dei gas per gorgogliamento e per reazione chimica. 12 S. Udine 1912.

V. Altberg, Monomolekulare Ionen in Gasen und eine neue Methode zur Bestimmung der Größe von Molekülen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, phys. T., 431—458, 1912.

S. H. Anderson, Ionization and photo-electric properties of vapors of alkali metals. Phys. Rev. **35**, 239—264, 1912.

E. N. da C. Andrade, Behaviour of metallic vapours in flames. Phil. Mag. **24**, 809—810, 1912.

W. R. Barss, Ionization by collision in gases and vapors. Sill. Journ. **34**, 229—241, 1912.

A. Becker, Note on the diffusion of alkali salt vapours in flames and on the measurement of the velocity of flame. Phil. Mag. **24**, 707—708, 1912.

Besson, Sur la dissymmétrie des ions positifs et négatifs relativement à la condensation de la vapeur d'eau dans une atmosphère de gaz carbonique. C. R. **155**, 711—713, 1912.

L. et **E. Bloch,** Sur l'ionisation de l'air par l'arc au mercure sous quartz. C. R. **155**, 1076—1078, 1912.

L. et **E. Bloch,** Sur l'ionisation des gaz par les rayons de Schumann. C. R. **155**, 903—906, 1912.

C. G. Darwin, A propos de la communication de M. Gouy: Sur la théorie des gaz ionisés et le principe de Carnot. C. R. **155**, 1145—1146, 1912.

G. Ebert, Über die positiven Träger einer mit Metallsalzen gefärbten Flamme. 44 S. Heidelberg 1911.

J. Franck, R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Erwiderung an Herrn Marx. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 1124—1125, 1912.

Gouy, Sur un genre particulier de courants électriques. C. R. **155**, 608 bis 611, 1912.

Gouy, Sur la théorie cinétique des gaz ionisés et le principe de Carnot. C. R. **155**, 683—686, 1912.

Gouy, Sur l'action simultanée de la pesanteur et du champ magnétique uniforme sur un gaz ionisé. C. R. **155**, 1060, 1912.

C. E. Haselfoot, The diffusion of ions into gases at low pressure. Proc. Roy. Soc. **87**, 350—357, 1912.

K. Herrmann, Zur Theorie des lichtelektrischen Effekts. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 936—945, 1912.

M. Lewitzkaja, Theorie der Ionisierung eines Gases durch Zusammenstöße. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, phys. T., 303—317, 333—340, 1912.

E. Marx, Bemerkung zu der Arbeit der Herren Pohl und Pringsheim: Zur Frage hoher Geschwindigkeiten lichtelektrischer Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 1088—1089, 1912.

A. Mayer, Bestimmung des elektrischen Elementarquantums aus Messungen an zerstäubten Metallen. Wien. Ber. **121**, 1097—1133, 1912.

G. Moreau, Über die Masse und die Beweglichkeit des positiven Ions einer Flamme. Le Rad. **9**, 273—276, 1912.

A. Naccari, Di un fenomeno fotoelettrico osservato su lamine metalliche immerse nel tolueno. Atti di Torino **47**, 1076—1085, 1912; Cim. **2**, 233 bis 242, 1912.

W. Obolensky, Lichtelektrische Wirkung des äußersten Ultraviolett auf Wasser, wässerige Lösungen und Eis. Ann. d. Phys. **39**, 961—975, 1912.

W. Obolensky, Lichtelektrische Wirkung des äußersten Ultraviolett auf Wasser, wässerige Lösungen und Eis mit Rücksicht auf die meteorologischen Erscheinungen. Meteorol. Zeitschr. **29**, 497—501, 1912.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Zur Frage hoher Geschwindigkeiten lichtelektrischer Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 974—982, 1912.

O. W. Richardson, The theory of photoelectric action. Phil. Mag. **24**, 570 bis 574, 1912.

O. W. Richardson and **K. T. Compton,** The photoelectric effect. Phil. Mag. **24**, 575—594, 1912.

S. Serkow, Über die Ionisierung von Dämpfen und Gasen durch ultraviolette Strahlen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, phys. T., 431—458, 1912.

J. J. Thomson, Multiply-charged atoms. Phil. Mag. **24**, 668—672, 1912.

G. W. Todd, On the mobility of the negative ion at low pressures. Proc. Cambr. Soc. **16**, 653—657, 1912.

J. S. Townsend and **H. P. Tizard,** Effect of a magnetic force on the motion of negative ions in a gas. Proc. Roy. Soc. **87**, 357—365, 1912.

L. Weißmann, Über die Abgabe von elektrisch geladenen Teilchen durch einen glühenden Platindraht während der Analyse von Knallgas. 26 S. Karlsruhe 1912.

R. S. Willows, The photo-electric effect of some compounds. Phil. Mag. **24**, 891—892, 1912.

C. T. R. Wilson, On an expansion apparatus for making visible the tracks of ionising particles in gases and some results obtained by its use. Proc. Roy. Soc. **87**, 277—292, 1912.

C. T. R. Wilson, Über einen Expansionsapparat zur Sichtbarmachung der Bahnen ionisierender Teilchen in Gasen, und über einige mittels dieses Apparats gewonnene Ergebnisse. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 34—54, 1913.

H. A. Wilson, The diffusion of alkali salt vapours in flames. Phil. Mag. **24**, 902, 1912.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

L. Amaduzzi, Die Righischen leuchtenden Massen bei einer mit Wechselspannung erzeugten Entladung. Phys. Zeitschr. **13**, 1202—1206, 1912.

F. W. Aston, On the influence of the nature of the cathode on the length of the Crookes dark space. Proc. Roy. Soc. **87**, 437—451, 1912.

F. W. Aston, On the discharge between concentric cylinders in gases at low pressures. Proc. Roy. Soc. **87**, 428—436, 1912.

E. H. Barton and **W. B. Kilby,** Dust figures produced by electric sparks. Phil. Mag. **24**, 728—736, 1912.

P. M. Borthwick, On potential measurements in the neighbourhood of the electrodes in point-plane discharge. Phil. Mag. **24**, 608—618, 1912.

G. Gehlhoff, Über einige Beobachtungen bei der Glimmentladung in sehr reinen Gasen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 960—969, 1912.

J. E. Hoyt, The oscillographic study of the singing arc. Phys. Rev. **25**, 387—396, 1912.

Th. Lesch, Über die Stabilität des elektrodynamischen Gleichgewichts im Gleichstromlichtbogen und über die Simonsche Theorie des Lichtbogens. Acta Soc. Fenn. **41**, Nr. 5, 36 S., 1912.

D. N. Mallik, Theory of electric discharge in a De La Rive's tube. Phil. Mag. **24**, 500—507, 1912.

S. R. Milner, The current-potential curves of the oscillating spark and the mechanism of spark conduction. Phil. Mag. **24**, 709—721, 1912.

H. Putscher, Zur Charakteristik des elektrischen Lichtbogens in Alkalidämpfen. 61 S. Göttingen 1911.

E. H. Riesenfeld, Stille elektrische Entladungen in Gasen bei Atmosphärendruck. Nernst-Festschrift 374—382, 1912.

A. Righi, Die Emission von Ionen und Elektronen seitens eines Funkens in verdünnter Luft und die ionomagnetischen Drehungen. Zweiter Teil: Die ionomagnetischen Drehungen. Phys. Zeitschr. **13**, 873—890, 1912.

A. Righi, Une expérience nouvelle sur les rotations ionomagnétiques. C. R. **155**, 1214—1216, 1912.

H. Stassano, Des actions opposées du champ magnétique sur la conductibilité électrique des gaz raréfiés en fonction de la valeur du champ et du degré du vide. C. R. **155**, 911—914, 1912.

R. Wachsmuth, Die Leitfähigkeit der Gase bei dem „elektrodenlosen Ringstrom". Ann. d. Phys. **39**, 611—624, 1912.

3. Elektrische Strahlen.

H. Baerwald, Über die von Kanalstrahlen ausgelöste Sekundärstrahlung. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 867—874, 1912.

H. A. Bumstead and **A. G. Mc Gougan,** On the emission of electrons by metals under the influence of alpha rays. Phil. Mag. **24**, 462—483, 1912; Sill. Journ. **34**, 309—328, 1912.

N. Campbell, Further experiments on delta rays. Phil. Mag. **24**, 527—540, 1912.

J. Danysz et **W. Duane,** Sur les charges électriques transportées par les rayons α et β. C. R. **155**, 500—503, 1912.

H. Geiger and **J. M. Nuttall,** The ranges of the α-particles from the thorium and actinium products. Phil. Mag. **24**, 647—654, 1912.

H. Geiger and **E. Rutherford,** Photographic registration of α-particles. Phil. Mag. **24**, 618—623, 1912.

J. A. Gray, A note on the absorption of β-rays. Proc. Roy. Soc. **87**, 487 bis 489, 1912.

H. Greinacher, Über eine Anordnung zur Bestimmung von e/m. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 856—864, 1912.

Fr. Hauser, Über δ-Strahlen. Zur Entgegnung an Herrn Campbell. Phys. Zeitschr. **13**, 979—984, 1912.

Fr. Hauser, Über die Anfangsgeschwindigkeit der δ-Strahlen. Phys. Zeitschr. **13**, 935—940, 1912.

L. Houllevigue, Sur la réflexion des rayons cathodiques lents. C. R. **155**, 1146—1149, 1912.

W. B. Huff, Reflection of β-rays by thin metal plates. Phys. Rev. **35**, 194 bis 202, 1912.

J. Koenigsberger u. **J. Kutschewski,** Über das Verhalten der Kanalstrahlen beim Durchgang durch Gase. Ber. naturf. Ges. Freiburg i. Br. **19**, 117—152, 1912.

V. Kohlschütter, Der Einfluß der Gasart auf die Zerstäubung dureh Kanalstrahlen. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 837—844, 1912.

A. F. Kovarik, Recoil atoms in ionized air. Phil. Mag. **24**, 722—727, 1912.

St. Meyer u. **F. Paneth,** Über die Intensität der α-Strahlung von Uran. Wien. Ber. **121**, 1403—1412, 1912.

W. Michl, Über die Photographie der Bahnen einzelner α-Teilchen. Wien. Ber. **121**, 1431—1447, 1912.

H. G. J. Moseley, The number of β-particles emitted in the transformation of radium. Proc. Roy. Soc. **87**, 230—235, 1912.

A. Righi, Die Emission von Ionen und Elektronen seitens eines Funkens in verdünnter Luft und die ionomagnetischen Drehungen. Zweiter Teil: Die ionomagnetischen Drehungen. Phys. Zeitschr. **13**, 873—890, 1912.

A. Righi, Sui raggi magnetici in diversi gas. Lincei Rend. **21**, 311—315, 1912.

A. Righi, On magnetic rays in different gases. Phil. Mag. **24**, 804—809, 1912.

E. Rutherford, On the energy of the groups of β-rays from radium. Phil. Mag. **24**, 893—894, 1912.

E. Rutherford, The origin of β- and γ-rays from radioactive substances. Phil. Mag. **24**, 453—462, 1912.

J. Stark, Bemerkung über Zerstreuung und Absorption von β-Strahlen und Röntgenstrahlen in Kristallen. Phys. Zeitschr. **13**, 973—977, 1912.

J. Stark, Zur Diskussion über die Intensitätsverteilung im Kanalstrahlenspektrum. Ann. d. Phys. **39**, 1185—1200, 1912.

M. Volmer, Die Emission negativer Korpuskularstrahlen durch gewisse vorbestrahlte Salze. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 1086—1090, 1912.

A. Wehnelt, Über Kathodenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 832—836, 1912.

W. Wien, Über positive Strahlen. Vierte Abhandlung. Ann. d. Phys. **39**, 519—544, 1912.

H. Wilsar, Beobachtungen am Dopplereffekt der Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **39**, 1251—1313, 1912.

C. T. R. Wilson, On an expansion apparatus for making visible the tracks of ionising particles in gases and some results obtained by its use. Proc. Roy. Soc. **87**, 277—292, 1912.

C. T. R. Wilson, Über einen Expansionsapparat zur Sichtbarmachung der Bahnen ionisierender Teilchen in Gasen, und über einige mittels dieses Apparats gewonnene Ergebnisse. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 34—54, 1913.

W. Wilson, On the absorption and reflection of homogeneous β-particles. Proc. Roy. Soc. **87**, 310—325, 1912.

4. Die Ionen in Metallen.

H. Altertum, Über den Halleffekt in Metallen bei tiefen Temperaturen, nebst Beiträgen zur Theorie des Magnetismus vom Standpunkt der Quantenhypothese. Ann. d. Phys. **39**, 933—960, 1912.

K. Baedeker, Eine direkte Prüfung der Elektronentheorie der Thermoelektrizität. Nernst-Festschrift 62—67, 1912.

K. Baedeker, Künstliche metallische Leiter. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 970—973, 1912.

B. Beckman, On the Hall effect and the change in resistance in a magnetic field at low temperatures. III. Measurements at temperatures between $+17^{\circ}$ C and -200° C of the Hall effect, and of the change in the resistance of metals and alloys in a magnetic field. Proc. Amsterdam **14**, 649—659, 1912. Continued Commun. Leiden Nr. 130, 19—23, 1912.

H. L. Brakel, The effect of vibration on the resistance of metals. Phys. Rev. **35**, 185—193, 1912.

E. Branly, Conductibilité intermittente des minces couches diélectriques. C. R. **155**, 933—939, 1912.

F. C. Brown, Die Wirkung einer Verletzung durch Abschaben auf die elektrische Leitfähigkeit des Selens. Phys. Zeitschr. **13**, 859—864, 1912.

E. L. Dupuy et **A. Portevin,** Sur les propriétés thermo-électriques du système fer-nickel-carbone. C. R. **155**, 1082—1084, 1912.

O. Grotrian, Die Wirkung von Strahlen auf das Telephon. Ann. d. Phys. **39**, 1625—1632, 1912.

C. W. Heaps, The effect of magnetic fields on resistance. II. Phil. Mag. **24**, 813—819, 1912.

F. Koláček, Theoretischer Beitrag zu den Meßmethoden des Halleffektes. Ann. d. Phys. **39**, 1491—1539, 1912.

Ledoux, Conductibilité électrique des alliages *Cu—Sn* (rectification). C. R. **155**, 1249, 1912.

G. **Meslin,** Sur les couples thermo-électriques. C. R. **155**, 906–908, 1912.

H. **K. Onnes** and **B. Beckman,** On the Hall effect and the change in the resistance in a magnetic field at low temperatures. I. Measurements on the Hall effect and change in the resistance of metals and alloys in a magnetic field at the boiling point of hydrogen and at lower temperatures. Proc. Amsterdam **15**, 307—318, 1912.

H. **K. Onnes** and **B. Beckman,** On the Hall effect and the change in the resistance in a magnetic field at low temperatures. II. The Hall effect and the resistance increase for bismuth in a magnetic field at, and below, the boiling point of hydrogen. Proc. Amsterdam **15**, 319—321, 1912.

H. **K. Onnes** and **B. Beckman,** On the Hall effect and the change in resistance in a magnetic field at low temperatures. V. Measurements on the Hall effect for alloys at the boiling point of hydrogene and at lower temperatures. Proc. Amsterdam **14**, 664—666, 1912.

A. **Pochettino,** Sulle cause della sensibilità alla luce dei preparati a selenio. Cim. **2**, 189–203, 1912.

O. **W. Richardson,** The electron theory of thermoelectric and thermionic effects. Phil. Mag. **24**, 737—744, 1912.

A. **P. Schleicher,** Elektrische Widerstandsmessungen an Gemischen von Kupfer und Quecksilber. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 998—1000, 1912.

N. **J. Stepanow,** Über die elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **78**, 1—32, 1912.

H. **v. Wartenberg,** Die elektrische Leitfähigkeit des Diamanten. Phys. Zeitschr. **13**, 1123—1126, 1912.

A. **Wigand,** Neuere Untersuchungen über spezifische Wärmen. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 54—82, 1912.

5. Ionisation in Elektrolyten.

S. **Arrhenius,** Elektrolytische Dissoziation. Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 353—364, 1912.

K. **v. Bernolák,** Über die Elektrizitätsentwicklung bei abreißenden Flüssigkeitstropfen. Ann. d. Phys. **39**, 497—518, 1912.

P. **B. Davis** u. **H. C. Iones,** Leitfähigkeits- und negative Viskositätskoeffizienten gewisser Rubidium- und Ammoniumsalze in Glyzerin und in Gemischen von Glyzerin mit Wasser von 25 bis 75°. Zeitschr. f. phys. Chem. **81**, 68—112, 1912.

C. **Drucker,** Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung. Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 630, 1912.

J. **E. Enklaar,** Die Neutralisationskurven und Dissoziationskonstanten von Schwefelsäure und Zitronensäure. Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 617–630, 1912.

F. **F. Fitzgerald,** The electrical conductance of solutions in methyl-amine and ethylamine; the fluidity of ammonia, methylamine and sulphur dioxide and the fluidity of certain solutions in these solvents. Journ. phys. chem. **16**, 621–661, 1912.

A. Goldmann u. **S. Kalandyk,** Zur Frage der Leitfähigkeit des Schwefels. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, phys. T., 285—286, 1912.

E. Grimsehl, Vorgänge bei der Elektrolyse. Phys. Zeitschr. **13**, 1199 bis 1202, 1912.

S. F. Howard and **H. C. Iones,** The conductivity, temperature coefficients of conductivity and dissociation of certain electrolytes in aqueous solution at 35°, 50° and 65°. Amer. Chem. Journ. **48**, 500—536, 1912.

J. H. L. Johnstone, The electrical resistance and temperature coefficient of ice. Trans. Nova Scot. Inst. **13**, 126—144, 1912.

R. Lorenz, Über den gegenwärtigen Stand der Frage der elektrolytischen Dissoziation geschmolzener Salze. Nernst-Festschrift 226—277, 1912.

J. A. Muller, Sur les conductibilités électriques relatives et l'ionisation des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique. Bull. soc. chim. **11**, 1001 bis 1006, 1912.

M. Pigulewsky, Zur Frage über die Leitfähigkeit des Schwefels. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, phys. T., 287—291, 1912.

C. van Rossem, Schwache und starke binäre Elektrolyte. Chem. Weekblad **9**, 714—719, 1912.

A. Sachanov, Bemerkung zur Abhandlung: „Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten". Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 631, 1912.

A. Springer jr. and **H. C. Jones,** A study of the conductivity and dissociation of certain organic acids in aqueous solution at different temperatures. Amer. Chem. Journ. **48**, 411—453, 1912.

J. Stock, Über Oberflächenleitung und Dicke elektrischer Doppelschichten. Krak. Anz. **1912**, 635—656.

C. Tubandt, Über die elektrische Leitfähigkeit der festen und geschmolzenen Silber- und Thallohaloide. Ein Beitrag zur Frage der kristallinischen Flüssigkeiten bei anorganischen Verbindungen. Nernst-Festschrift 446—458, 1912.

E. P. Wightman and **H. C. Jones,** A study of the conductivity and dissociation of certain organic acids at 35°, 50° and 65°. Amer. Chem. Journ. **48**, 320—352, 1912.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

E. Baur u. **H. Ehrenberg,** Über neue Brennstoffketten. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 1002—1011, 1912.

K. Bornemann, Das Potential des Wasserstoffsuperoxyds. Nernst-Festschrift 118—131, 1912.

K. Bornemann, Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffsuperoxyds. (Zweite Mitteilung.) Anhang: Erwiderung an Herrn Richarz. Zeitschr. f. anorg. Chem. **78**, 33—40, 1912.

H. G. Byers and **Fl. T. Voris,** Passivity of iron under boiler conditions. Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1368—1379, 1912.

F. Fischer u. **R. Lepsius,** Über eine konstante Form des Brennstoffelementes. Chem. Ber. **45**, 2316—2317, 1912.

H. Freundlich u. **J. Fischer,** Über den Einfluß von Kolloiden auf die elektrolytische Abscheidung des Bleis. Zeitschr. f. Elektrochem. **18,** 835—891, 1912.

F. H. Getman and **V. L. Gibsons,** Potentials of zinc in alcoholic solutions of zinc chloride. Amer. Chem. Journ. **48,** 124—138, 1912.

R. T. Hardman and **A. Lapworth,** Electromotive forces in alcohol. Part III. Further experiments with the hydrogen electrode in dry and moist alcoholic hydrogen chloride. Journ. chem. soc. **101,** 2249—2255, 1912.

N. Hesehus, Die Stellung der ferromagnetischen Metalle in der Voltaschen Reihe. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44,** phys. T., 339—348, 1912.

G. v. Hevesy u. **R. E. Slade,** Das elektrochemische Verhalten des Tantals. Zeitschr. f. Elektrochem. **18,** 1001—1002, 1912.

W. Kistiakowsky, Über den Einfluß der Bewegung auf Elektrodenpotentiale und über periodische Erscheinungen. Nernst-Festschrift 215—226, 1912.

P. P. Lebedew, Über die Schwefelbleielektrode und über die Passivität des Bleis. Zeitschr. f. Elektrochem. **18,** 891—896, 1912.

D. Reichinstein, Quantitative Untersuchung über den Einfluß des Säuregehalts des Elektrolyten auf die chemische Polarisation der umkehrbaren Elektrode $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$ Zeitschr. f. Elektrochem. **18,** 850—864, 1912.

F. Richarz, Zweite Abwehr an Herrn Borneman. Zeitschr. f. anorg. Chem. **78,** 269—272, 1912.

A. Roshdestwensky and **W. C. Mc Cullagh Lewis,** The electrochemistry of solutions in acetone. Part II. The silver nitrate concentration cell. Journ. chem. soc. **101,** 2094—2099, 1912.

U. Sborgi, Über das anodische Verhalten des Urans. Gazz. chim. ital. **42,** 144—173, 1912.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

R. Birkeland, Mouvement d'une particule électrisée dans un champ magnétique. Arch. sc. phys. et nat. **34,** 105—119, 250—254, 1912.

L. Föppl, Stabile Anordnungen von Elektronen im Atom. Crelles Journ. **141,** 251—301, 1912.

A. C. Lunn, A theoretical correction to the drop method of determining the elementary charge. Phys. Rev. **35,** 227—230, 1912.

A. Mayer, Bestimmung des elektrischen Elementarquantums aus Messungen an zerstäubten Metallen. Wien. Ber. **121,** 1097—1133, 1912.

S. Prokrowski, Die Ladung des Elektrons. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44,** phys. T., Abt. II, 340—363, 1912.

O. Sackur, Die universelle Bedeutung des sogenannten elementaren Wirkungsquantums. Verh. d. D. Phys. Ges. **14,** 951—959, 1912.

F. Sanford, On characteristic atomic charges and resultant molecular charges. Phys. Rev. **35,** 276—281, 1912.

F. R. Sharpe, The mechanical forces between moving electric charges. Phys. Rev. **35**, 231—232, 1912.

A. Signorini, Sulla dinamica dell'elettrone svincolata da arbitrarie ipotesi cinematiche. Cim. **4**, 257—304, 1912.

J. J. Thomson, The unit theory of light. Proc. Cambr. Soc. **16**, 643—652, 1912.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

E. P. Adams and **C. W. Heaps,** Changes in the dielectric constant produced by strain. Phil. Mag. **24**, 507—513, 1912.

H. Altertum, Über den Halleffekt in Metallen bei tiefen Temperaturen, nebst Beiträgen zur Theorie des Magnetismus vom Standpunkt der Quantenhypothese. Ann. d. Phys. **39**, 933—960, 1912.

T. Bialobjeski, Über die Theorie der Dielektrika. Le Rad. **9**, 250—259, 1912.

E. Bouty, Essai d'évaluation de la cohésion électrique d'un gaz rare, avec de petites quantités de matière. C. R. **155**, 1207—1208, 1912.

U. Cisotti, Sulla isteresi magnetica. A proposito di una recente nota della Sig. Elena Marini. Cim. **2**, 253—254, 1912.

H. Faßbender u. **E. Hupka,** Magnetische Untersuchungen im Hochfrequenzkreis. Jahrb. d. drahtl. Telegr. **6**, 133—146, 1912.

R. Gans u. **P. Hertz,** Die Theorie des Ewingschen Modells eines ferromagnetischen Körpers. Zeitschr. f. Math. u. Phys. **61**, 13—42, 1912.

F. Groh, Über Stickstoffmangan und seine magnetischen Eigenschaften. 52 S. Diss. Berlin 1912.

E. Grüneisen u. **E. Giebe,** Anwendung des Dreiplattenkondensators zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten fester Körper. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 921—928, 1912; Phys. Zeitschr. **13**, 1097—1101, 1912.

P. W. Gumaer, The magnetization of Heusler alloys as a function of the temperature and calculation of the intrinsic magnetic field. Phys. Rev. **35**, 288—305, 1912.

R. A. Hadfield u. **B. Hopkinson,** Die magnetischen Eigenschaften des Eisens und seiner Legierungen in starken Feldern. Journ. Inst. Electr. Engin. **46**, 235, 1911.

F. Hayashi, Beobachtungen über Pyroelektrizität. 48 S. Diss. Göttingen 1912.

Fr. Heusler u. **E. Take,** Die Natur der Heuslerschen Legierungen. Zusammenfassender Bericht. Phys. Zeitschr. **13**, 897—908, 1912.

S. Hilpert, Über die Beziehungen zwischen ferromagnetischen Eigenschaften und chemischem Aufbau. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 91—120, 1913.

F. Holm, Untersuchungen über magnetische Hysteresis. Zeitschr. d. Ver. d. Ing. **56**, 1746—1751, 1912.

K. Honda, Die Wirkung des Abschreckens auf die Magnetisierbarkeit einiger ferromagnetischer Körper. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **6**, 282 bis 285, 1912.

H. Merczyng, Zur Theorie der anomalen elektrischen Dispersion. Ann. d. Phys. **39**, 1059—1069, 1912.

H. K. Onnes and **E. Oosterhuis,** Magnetic researches. VI. On paramagnetism at low temperatures. Proc. Amsterdam **15**, 322—329, 1912.

F. Piola e **L. Tieri,** Gli sforzi interni nei corpi ferromagnetici posti nel campo magnetico. Lincei Rend. **21**, 335—343, 431—438, 1912.

A. Preuß, Die magnetischen Eigenschaften der Eisen-Kobalt-Legierungen bei verschiedenen Temperaturen. 83 S. Diss. Zürich 1912.

E. Schrödinger, Zur kinetischen Theorie des Magnetismus (Einfluß von Leitungselektronen). Wien. Ber. **121**, 1305—1328, 1912.

P. Sève, Mesure du coefficient d'aimantation de l'eau. Ann. chim. phys. **27**, 189—244, 1912.

S. W. J. Smith and **J. Guild,** The self-demagnetization of annealed steel rods. Proc. Phys. Soc. London **24**, 342—349, 1912.

S. W. J. Smith, The thermomagnetic study of steel. Proc. Phys. Soc. London **25**, 77—81, 1912.

W. M. Thornton, Dielectric hysteresis at low frequencies. Proc. Phys. Soc. London **24**, 301—315, 1912.

E. Wedekind, Über Beziehungen zwischen Magnetisierbarkeit und stöchiometrischer Zusammensetzung chemischer Verbindungen. Chem.-Ztg. **36**, 793—795, 1912.

P. Weiss et **A. Piccard,** Sur l'aimantation de l'eau et de l'oxygène. C. R. **155**, 1234—1237, 1912.

S. R. Williams, Comparative studies of magnetic phenomena. III. Magnetic induction in a group of oblate spheroids of soft iron. Phys. Rev. **35**, 282—287, 1912.

E. Wilson, B. C. Clayton and **A. E. Power,** On hysteresis loss as affected by previous magnetic history at liquid air temperature. Proc. Phys. Soc. London **24**, 294—300, 1912.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

C. Barus, The indizes of doubly-refracting crystals, determined by displacement interferometry. Phil. Mag. **24**, 827—837, 1912.

J. Beckenkamp, Neue Beobachtungen über die optischen Anomalien der Alaune. Zeitschr. f. Krist. **51**, 492—501, 1912.

J. Bielecki u. **V. Henri,** Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde und Ketone der Fettreihe. I. Chem. Ber. **45**, 2819—2825, 1912.

C. Dhéré et **W. de Rogowsky,** Sur l'absorption des rayons ultraviolets par les chlorophylles α et β et par la chlorophylle cristallisée. C. R. **155**, 653—656, 1912.

M. A. Faucon, Sur le pouvoir rotatoire du camphre dissous dans le tétrachlorure de carbone. Bull. soc. chim. **11**, 928—931, 1912.

Ch. Féry et **M. Drecq,** Sur le pouvoir emissif du noir de platine et le coefficient de la loi de Stefan. C. R. **155**, 1239—1241, 1912.

A. P. N. Franchimont and **H. J. Backer,** Absorption spectra of the cobalto-derivatives of primary aliphatic nitroamines. Journ. chem. soc. **101**, 2156—2260, 1912.

R. Gans, Die Absorptionskurve kolloidaler Silberlösungen. Phys. Zeitschr. **13**, 1185—1186, 1912.

P. Gaubert, Sur le polychroïsme des cristaux de sulfate de potassium colorés artificiellement. C. R. **155**, 649—651, 1912.

M. Gelbke, Lang- und kurzwellige Absorptions- und Fluoreszenzbanden der Karbonylgruppe. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 1—34, 1913.

F. H. Getman and **H. T. Gilroy,** A study of the refractive indices of solutions of the cadmium halides. Amer. Chem. Journ. **48**, 138—145, 1912.

M. A. Graham, A study of the change from violet to green in solutions of chromium sulphate. Amer. Chem. Journ. **48**, 145—190, 1912.

K. F. Herzfeld, Beiträge zur statistischen Theorie der Strahlung. Wien. Ber. **121**, 1449—1468, 1912.

J. Th. Hewitt, F. G. Pope and **W. J. Willett,** The absorption spectra of nitrocompounds. Journ. Chem. Soc. **101**, 1770—1775, 1912.

A. Heydweiller, Über optische Eigenschaften der Ionen im Wasser. Phys. Zeitschr. **13**, 1010—1012, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 878—882, 1912.

C. C. Hutchins, Absorption and thickness of thin films. Sill. Journ. **34**, 274—276, 1912.

E. P. Hyde, The synthetic development of radiation laws for metals. Astrophys. Journ. **36**, 89—132, 1912.

F. Jentsch, Studien über Emission und diffuse Reflexion. Ann. d. Phys. **39**, 997—1041, 1912.

H. C. Jones and **J. S. Guy,** The absorption spectra of aqueous solutions of salts of neodymium and praseodymium as measured by means of the radiomicrometer. Chem. News **106**, 212—214, 225—228, 1912.

O. Karge, Untersuchungen über Brechungskoeffizienten einiger organischer Verbindungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. 36 S. Diss. Halle 1912.

J. de Kowalski et **E. Banasinski,** Sur l'absorption de la lumière dans les solutions de benzène et de quelques-uns de ses dérivés à basse température. Arch. sc. phys. et nat. **34**, 216—233, 1912.

J. P. Littleton jr., Notes on optical constants of metals. Phys. Rev. **35**, 306—311, 1912.

G. H. Livens, On the influence of the physical conditions of a substance on its absorption of light. Phil. Mag. **24**, 623—628, 1912.

Massol et **Faucon,** Absorption des radiations ultra-violettes par les alcools saturés de la série grasse. Bull. soc. chim. **11**, 931—935, 1912.

G. Michaud, Some curious cases of selective reflection in ultraviolet light. Science **36**, 415—416, 1912.

A. N. Nikolopulos, Über die Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren und der Konstitution der Wernerschen Salze. 52 S. Leipzig 1911.

M. Padoa e **G. Rotondi,** Un caso speciale di racemia. Lincei Rend. **21**, 626—631, 1912.

P. Ch. Philip, The refraction and dispersion of triazocompounds. Part II. Journ. chem. soc. **101**, 1866—1871, 1912.

L. Puccianti, Un' altra determinazione in misura assoluta della potenza raggiata dal corpo nero. Cim. **4**, 322—330, 1912.

J. E. Purvis and **N. P. Mc Clelland,** The absorption spectra of simple aliphatic substances in solutions, vapours and thin films. Part I. Saturated aldehydes and ketones. Journ. Chem. Soc. **101**, 1810—1823, 1912.

N. Rosanow, Über Absorptionsspektren des Wasserstoffsuperoxyds. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, chem. T., 1146—1152, 1912.

F. Schwers, Dérivés halogènes et constante de réfraction. Bull. de Belg. **1912**, 610—655.

Cl. Smith, Optical properties of substances at the critical point. Proc. Roy. Soc. **87**, 366—371, 1912.

C. M. Stubbs and **E. B. R. Prideaux,** A spectro-photometric comparison of the emissivity of solid and liquid gold at high temperatures with that of a full radiator. Proc. Roy. Soc. **87**, 451—465, 1912.

L. Tschugaeff, Bemerkungen zur Abhandlung von Ernst Deussen: „Über eine neue Methode zur Prüfung optisch-aktiver Verbindungen, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Rotationsdispersion". Journ. f. prakt. Chem. **86**, 545—550, 1912.

S. Valentiner, Über die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes. Ann. d. Phys. **39**, 489—492, 1912.

W. H. Westphal, Die Konstante des Stefanschen Strahlungsgesetzes. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 987—1012, 1912.

C. Zakrzewski, Über die Berechnung der optischen Konstanten der Metalle aus Messungen der Phasenunterschiede. Phys. Zeitschr. **13**, 1186 bis 1189, 1912.

C. Zakrzewski, Über die Dispersion einiger Metalle im sichtbaren Spektrum. Dritte Mitteilung. Krak. Anz. **1912**, 842—849.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

H. Baerwald, Über die Erregung von Erdalkaliphosphoren durch Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **39**, 849—886, 1912.

M. Gelbke, Lang- und kurzwellige Absorptions- und Fluoreszenzbanden der Karbonylgruppe. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 1—34, 1913.

P. Lenard u. **W. Hausser,** Über das Abklingen der Phosphoreszenz. Heidelb. Akad. **1912**, 12. Abh. 57 S.

J. Stark, Über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Zur Kritik von Veröffentlichungen des Herrn H. Kauffmann. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 1011—1014, 1912.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

N. Bjerrum, Über die ultraroten Absorptionsspektren der Gase. Nernst-Festschrift 90—98, 1912.

P. E. Dhein, Messungen am Funkenspektrum des Palladiums. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 317—348, 1912.

W. L. Dudley, A spectrographic study of tellurium. Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 995—1014, 1912.

E. J. Evans, The absorption spectrum of tellurium vapor and the effect of high temperature upon it. Astrophys. Journ. **36**, 228—238, 1912.

A. Fowler, New hydrogen spectra. Nat. **90**, 466—467, 1912.

G. S. Fulcher, Spektren von Entladungen niedrigen Potentials in Luft und Wasserstoff. Phys. Zeitschr. **13**, 1137—1142, 1912.

G. S. Fulcher, Bibliographie des Stark-Doppler-Effektes. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 82—91, 1913.

E. Gehrcke u. **R. Seeliger,** Über das Leuchten der Gase unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen. II. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 1023 bis 1031, 1912.

L. Geiger, Ein lichtstarker, glasfreier, stigmatischer Gitterspektrograph und seine Anwendung zur photographischen Bestimmung des roten und ultraroten Eisenbogenspektrums zwischen 6750 und 9809 Å.-E. Ann. d. Phys. **39**, 752—788, 1912.

F. Goos, Wellenlängen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System. Fortsetzung: Von λ 5328 bis 6495. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 305—316, 1912.

L. Grebe u. **O. Holtz,** Ursprung und Struktur der ultravioletten Wasserdampfbanden $\lambda = 3064$. Ann. d. Phys. **39**, 1243—1250, 1912.

L. Janicki, Über die Struktur der Quecksilberlinie λ 5461 Å.-E. Ann. d. Phys. **39**, 439—443, 1912.

K. Iwanow, Eine neue Bestimmung der optischen Parameter der D_1-Linie. Phys. Zeitschr. **13**, 1119—1123, 1912.

K. Iwanow, Untersuchung der Emission der *D*-Linien bei verschiedenen Natriumverbindungen. Phys. Zeitschr. **13**, 1112—1118, 1912.

N. A. Kent, A study with the echelon spectroscope of certain lines in the spectra of the zinc arc and spark at atmospheric pressure. Proc. Amer. Acad. **48**, 91—109, 1912.

F. Krüger, Über die Bildung des Ozons durch die „stille elektrische Entladung" und die Ozonbestimmung durch Absorptionsmessung im Ultraviolett. (Versuche gemeinsam mit M. Moeller.) Nernst-Festschrift 240—251, 1912.

E. Liese, Über das Bandenspektrum des Quecksilbers. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 349—375, 1912.

J. C. Mc Lennan, On the series lines in the arc spectrum of mercury. Proc. Roy. Soc. **87**, 256—268, 1912.

J. C. Mc Lennan, On the constitution of the mercury green line $\lambda = 5461$ Å., and on the magnetic resolution of its satellites by an echelon grating. Proc. Roy. Soc. **87**, 269—276, 1912.

H. Nagaoka and **T. Takamine,** The constitution of mercury lines examined by an echelon grating and a Lummer-Gehrcke plate. Nat. **90**, 258, 1912; Proc. Phys. Soc. London **25**, 1—30, 1912.

C. Porlezza, Über die Spektren des Siliziums und des Fluors im Geißlerrohr. Gazz. chim. ital. **42**, 42—54, 1912.

D. Roschdestwensky, Anomale Dispersion im Natriumdampf. Ann. d. Phys. **39**, 307—345, 1912.

A. S. Russell and **R. Rossi,** An investigation of the spectrum of ionium. Proc. Roy. Soc. **87**, 478—484, 1912.

F. Sanford, On convergence frequency in spectral series. Astrophys. Journ. **36**, 255—262, 1912.

J. Schwedes, Über Intensitätsmessungen in Spektren strömender Gase bei hohen Stromdichten unter Verwendung von Gleichstrom. 42 S. Diss. Münster 1912.

J. Stark, Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn Paschen über die Seriensysteme in den Spektren von Zink, Kadmium und Quecksilber. Ann. d. Phys. **39**, 1612—1616, 1912.

J. Stark, Zur Diskussion über die Intensitätsverteilung im Kanalstrahlenspektrum. Ann. d. Phys. **39**, 1185—1200, 1912.

W. Steubing, Über den Einfluß verschiedener Gase, variierter Strom- und Gasdruckbedingungen auf das Auftreten des ersten ultravioletten Sauerstoffbandenspektrums. Ann. d. Phys. **39**, 1408—1430, 1912.

W. Voigt, Das Versagen des Kirchhoffschen Satzes über Emissions- und Absorptionsvermögen bei inhomogenen Körpern. Phys. Zeitschr. **13**, 848—852, 1912.

W. Voigt, Nachtrag zu meiner Notiz über „Das Versagen des Kirchhoffschen Satzes über Emissions- und Absorptionsvermögen bei inhomogenen Körpern". Phys. Zeitschr. **13**, 977, 1912.

W. Voigt, Über Emission und Absorption schichtenweise stetig inhomogener Körper. Ann. d. Phys. **39**, 1381—1407, 1912.

H. Wilsar, Beobachtungen am Dopplereffekt der Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **39**, 1251—1313, 1912.

R. W. Wood, Resonance spectra of iodine by multiplex excitation. Phil. Mag. **24**, 673—693, 1912.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

A. Cotton, Sur les propriétés optiques d'un liquide soumis à l'action simultanée de deux champs électrique et magnétique, et sur la symmétrie moléculaire. C. R. **155**, 1232—1234, 1912.

A. Enderle, Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten. Diss. Freiburg i. B. 85 S., 1912.

K. Försterling, Zur Theorie des Zeemaneffektes in beliebiger Richtung. Gött. Nachr. **1912**, 611—622.

R. Fortrat, Nouvelle mesure de la décomposition magnétique des raies de la deuxième série secondaire du zinc, et vérification quantitative de la loi de Preston. C. R. **155**, 1237—1239, 1912.

E. Giurgea, Recherches expérimentales sur le phénomène de Kerr. 171 S. Paris 1912.

R. Jack, Magnetic resolution of the spectrum lines of niobium. Proc. Roy. Irish Acad. **30**, 42—90, 1912.

L. R. Ingersoll, The Kerr rotation for transverse magnetic fields, and the experimental verification of Wind's magneto-optic theory. Phys. Rev. **35**, 312—321, 1912.

Th. M. Lowry, Optical rotatory dispersion. Part I. The natural and magnetic rotatory dispersion in quartz of light in the visible region of the spectrum. Phil. Trans. **212**, 261—297, 1912.

P. Martin, Der magneto-optische Kerr-Effekt bei ferromagnetischen Verbindungen. Ann. d. Phys. **39**, 625—636, 1912.

J. C. Mc Lennan, On the constitution of the mercury green line $\lambda = 5461$ Å. and on the magnetic resolution of its satellites by an echelon grating. Proc. Roy. Soc. **87**, 269—276, 1912.

P. Th. Muller et **V. Guerdjikoff,** Sur la réfraction et la rotation magnétique des mélanges. C. R. **155**, 774—777, 1912.

F. Paschen u. **E. Back,** Normale und anomale Zeemaneffekte. Ann. d. Phys. **39**, 897—932, 1912.

G. Ribaud, Sur le spectre de rotation magnétique de la vapeur de brome. C. R. **155**, 900—903, 1912.

F. Schwers, Recherches expérimentales sur la rotation magnétique des mélanges binaires. Bull. de Belg. **1912**, 719—752.

J. F. Sirks, Metingen over de ultraviolette magnetische draaiing in gassen. 75 S. Diss. Leiden 1912.

W. Voigt, Über elektrische und magnetische Doppelbrechung. I. Gött. Nachr. **1912**, 577—593.

P. Zeeman u. **C. M. Hoogenboom,** Elektrische Doppelbrechung in einigen künstlichen Wolken und Dämpfen. Phys. Zeitschr. **13**, 913—920, 1912.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

C. G. Barkla and **G. H. Martyn,** Reflection of Röntgen radiation. Nat. **90**, 435, 1912.

R. P. Beatty, The direct production of characteristic Röntgen radiations by cathode particles. Proc. Roy. Soc. **87**, 511—518, 1912.

W. H. Bragg, *X*-rays and crystals. Nat. **90**, 219, 360—361, 1912.

W. L. Bragg, The specular reflection of *X*-rays. Nat. **90**, 410, 1912.

A. Brommer, Zur Absorption der γ-Strahlen des *RaC.* Phys. Zeitschr. **13**, 1037—1040, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 903—909, 1912.

A. Brommer, Über die Absorption der γ-Strahlen des Radiums *C.* Wien. Ber. **121**, 1563—1583, 1912.

J. Chadwick, The γ-rays excited by the β-rays of radium. Phil. Mag. **24**, 594—600, 1912.

J. Chadwick and **A. S. Russell,** Excitation of γ-rays by α-rays. Nat. **90**, 463, 1912.

A. Gockel, Le rayonnement pénétrant à la surface de la terre. Arch sc. phys. et nat. **34**, 120—126, 1912.

A. Gockel, Recherches sur le rayonnement pénétrant dans l'atmosphère. Arch. sc. phys. et nat. **34**, 311—314, 1912.

J. A. Gray, The similarity in nature of *X*- and primary γ-rays. Proc. Roy. Soc. **87**, 489—501, 1912.

V. F. Heß, Über Beobachtungen der durchdringenden Strahlung bei sieben Freiballonfahrten. Phys. Zeitschr. **13**, 1084—1091, 1912.

H. Pealing, The distribution and quality of the secondary Röntgen radiation from carbon. Phil. Mag. **24**, 765—783, 1912.

E. Rutherford, The origin of β-and γ-rays from radioactive substances. Phil. Mag. **24**, 453—462, 1912.

F. Soddy, On secondary γ-rays excited by the β-rays of radium. Phil. Mag. **24**, 892, 1912.

J. Stark, Bemerkung über Zerstreuung und Absorption von β-Strahlen und Röntgenstrahlen in Kristallen. Phys. Zeitschr. **13**, 973—977, 1912.

A. Trapesnikow, Über die Wirkung der Röntgenstrahlen auf flüssige Dielektrika. Naturf. Ges. Zürich **57**, 227—281, 1912.

C. T. R. Wilson, On an expansion apparatus for making visible the tracks of ionising particles in gases and some results obtained by its use. Proc. Roy. Soc. **87**, 277—292, 1912.

C. T. R. Wilson, Über einen Expansionsapparat zur Sichtbarmachung der Bahnen ionisierender Teilchen in Gasen, und über einige mittels dieses Apparats gewonnene Ergebnisse. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 34—54, 1913.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

J. Beckenkamp, Über Beziehungen zwischen Kristallographie und Chemie, erläutert an den Mineralen Quarz und Kalkspat. Ber. Phys.-Med. Ges. zu Würzburg 1912, 26 S.

F. Calzolari, Löslichkeit und Elektroaffinität. Gazz. chim. ital. **42**, 85—92, 1912.

M. Katayama, On the nature of atomic weight. Science Rep. Tôhoku Univ. **1**, 171—200, 1912.

J. R. Katz, The laws of surface-adsorption and the potential of molecular attraction. Proc. Amsterdam **14**, 445—454, 1912.

C. T. Kingzett, Evolution of chemical elements and occlusion of gases by metals. Chem. News **106**, 183, 1912.

A. Kleiner, Zu Herrn R. Laemmels „Bemerkungen über das natürliche System der Elemente". Ann. d. Phys. **39**, 1070, 1912.

R. Laemmel, Bemerkungen über das natürliche System der Elemente. Ann. d. Phys. **39**, 485—488, 1912.

J. J. Manley, On the apparent change in weight during chemical reaction. Phil. Trans. **212**, 227—260, 1912.

B. Moore, The synthesis of matter. Nat. **90**, 190, 1912.

H. St. Redgrove, Some remarks on the thermochemistry of benzene. Chem. News **106**, 224—225, 1912.

O. Sackur, Die Bedeutung des elementaren Wirkungsquantums für die Gastheorie und die Berechnung der chemischen Konstanten. Nernst-Festschrift 405—423, 1912.

J. Stark, Über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Zur Kritik von Veröffentlichungen des Herrn H. Kauffmann. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 1011—1014, 1912.

W. Tombrock, The problem of benzene structure reviewed from thermochemical standpoint. Chem. News **106**, 155—156, 201—202, 1912.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

S. E. Hill, The absorption of gas in vacuum tubes. Proc. Phys. Soc. London **25**, 35—43, 1912.

G. Hövermann, Über pleochroitische Höfe in Biotit, Hornblende und Kordierit und ihre Beziehungen zu den α-Strahlen radioaktiver Elemente. Neues Jahrb. f. Min. **34**, Beil.-Bd. 321—400, 1912.

A. Kailan, Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 3. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf einige anorganische Verbindungen. Wien. Ber. **121**, 1353—1384, 1912.

A. Kailan, Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 4. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf einige organische Verbindungen. Wien. Ber. **121**, 1385—1401, 1912.

V. Kohlschütter, Der Einfluß der Gasart auf die Zerstäubung durch Kanalstrahlen. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 837—844, 1912.

S. C. Lind, On the nature of the chemical action produced by α-particles and the probable role played by ions. Journ. phys. chem. **16**, 564—613, 1912.

St. Meyer u. **K. Przibram,** Über einige neue Erscheinungen bei der Beeinflussung von Gläsern und Mineralien durch Becquerelstrahlung. Wien. Ber. **121**, 1413—1418, 1912.

A. Miethe, Über die Wirkung von Radiumbestrahlung auf blaue Saphire und blaues Steinsalz. Prometheus **23**, 449—451, 1912.

R. J. Strutt, Absorption of helium and other gases under the electric discharge. Proc. Roy. Soc. **87**, 381—384, 1912.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

E. Müller u. **E. Sauer,** Zur elektrolytischen Bildung von Bichromat aus Chromat. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 844—847, 1912.

P. H. Prausnitz, Studien über die elektrolytische Herstellung von Natriumhypochlorid. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 1025—1080, 1912.

E. Renschler, Beitrag zum elektrochemischen Verhalten der Eisenoxyduloxydelektrode. 65 S. Diss. Stuttgart 1911.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

W. D. Bancroft, The photochemical oxidation of benzene. Journ. phys. chem. **16**, 556—563, 1912.

O. Baudisch u. **R. Fürst,** Lichtchemische Vorlesungsversuche. (IV. Lichtchemische Mitteilung.) Chem. Ber. **45**, 3426—3428, 1912.

Ch. W. Bennett, Photochemical reduction of copper sulphate. Journ. phys. chem. **16**, 782—785, 1912.

A. Benrath, Über photochemische Reaktionen. Journ. f. prakt. Chem. **86**, 336—344, 1912.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Action des rayons ultraviolets sur les carbures d'hydrogène gazeux. C. R. **155**, 521—522, 1912.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Sur les différents modes de décomposition photochimique du glucose et du galactose suivant la longueur d'onde des radiations. C. R. **155**, 831—833, 1912.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Sur la photolyse du saccharose par les rayons ultraviolets. C. R. **155**, 1016—1018, 1912.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Photolyse des diverses catégories de sucres par la lumière ultraviolette. C. R. **155**, 1153—1156, 1912.

H. Bierry, V. Henri et **A. Ranc,** Inversion du saccharose par les rayons ultraviolets. C. R. **155**, 1151—1153, 1912.

A. Coehn u. **G. Grote,** Die Einwirkung des Lichtes auf Wasserdampf und Knallgas. Nernst-Festschrift 136—167, 1912.

K. Dziewoński u. **G. Rapalski,** Über die photochemische Umwandlung des Azenaphthylens. I. Teil. Synthese des Hexazyklens (Dinaphthylenzyklobutans). Krak. Anz. **1912**, 714—720.

A. S. Eisenbast and **G. E. Grant,** The second positive. Journ. phys. chem. **16**, 662—668, 1912.

V. Henri et **R. Wurmser,** Étude de la loi d'absorption photochimique pour les réactions produites par les rayons ultraviolets. C. R. **155**, 503—505, 1912.

P. Job et **M. Boll,** Hydrolyse photochimique des solutions trés étendues d'acides chloroplatiniques. C. R. **155**, 826—828, 1912.

J. Ishiwara, Das photochemische Gesetz und die molekulare Theorie der Strahlung. Phys. Zeitschr. **13**, 1142—1151, 1912.

A. Kailan, Über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd sowie auf Benzaldehyd selbst. Wien. Ber. **121**, 1329—1351, 1912.

R. Ruer u. **E. Scharff,** Über die Lichtempfindlichkeit einer anodisch beladenen Platinelektrode. Nernst-Festschrift 395—404, 1912.

H. Schiller, Über den Becquereleffekt bei komplexen Eisen- und Uransalzen. (Mit einer Anmerkung von Emil Baur.) Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 641—669, 1912.

Senier, Phototropy. Chem. News **106**, 163, 1912.

A. Schuller, Das Schwärzungsgesetz fester lichtempfindlicher Schichten. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 277—288, 1912.

J. Stark, Antwort an Herrn A. Einstein. Ann. d. Phys. **39**, 496, 1912.

F. Weigert, Über die Hemmung photochemischer Reaktionen durch Sauerstoff. (Zum Teil nach Versuchen von D. Saveanu.) Nernst-Festschrift 464—487, 1912.

F. Weigert, Der Ausnutzungsfaktor der Lichtenergie. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 381—394, 1912.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

G. W. Bulman, Radium and earth history. Nat. **90**, 305, 1912.

A. T. Cameron, Radium and radioactivity. 185 S. London 1912.

M. Curie, Les mesures en radioactivité et l'étalon du radium. Journ. de phys. **2**, 795—826, 1912.

G. Hoffmann, Über den direkten Nachweis der Ionisation des einzelnen α-Teilchens. Phys. Zeitschr. **13**, 1029—1033, 1912.

H. Holthusen, Über quantitative Radiumbestimmung durch Emanationsmessung, insbesondere bei festen Substanzen. Heidelb. Akad. 1912, 16 Abh., 31 S.

W. Makower and **H. Geiger,** Practical measurements in radio-activity. 162 S. London, Longmans, 1912.

St. Meyer u. **V. F. Heß,** Zur Definition der Wiener Radiumstandardpräparate. Monatsh. f. Chem. **33**, 583—611, 1912.

E. Rutherford, Radioactive substances and their radiation. 699 S. Cambridge, University Press 1913.

J. Salkind, Übersicht über die Erforschung radioaktiver Substanzen im Jahre 1911. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, chem. T., 135—161, 1912.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

A. Brommer, Zur Absorption der γ-Strahlen des *Ra C.* Phys. Zeitschr. **13**, 1037—1040, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 903—909, 1912.

A. Brommer, Über die Absorption der γ-Strahlen des Radiums *C.* Wien. Ber. **121**, 1563—1588, 1912.

M. S. Leslie, Über die Periode des Radiothoriums und die Zahl der α-Teilchen, die das Thorium und seine Produkte abgeben. Le Rad. **9**, 276—277, 1912.

St. Meyer u. **F. Paneth,** Über die Intensität der α-Strahlung von Uran. Wien. Ber. **121**, 1403—1412, 1912.

H. G. J. Moseley, The number of β-particles emitted in the transformation of radium. Proc. Roy. Soc. **87**, 230—255, 1912.

E. Rutherford u. **H. Robinson,** Wärmeentwicklung durch Radium und Radiumemanation. Wien. Ber. **121**, 1491—1516, 1912.

J. Satterly, On the number of α-particles expelled when an atom of thorium emanation disintegrates. Proc. Cambr. Soc. **16**, 667—673, 1912.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

E. H. Büchner, Die Radioaktivität der Rubidium- und Kaliumverbindungen. Le Rad. **9**, 259—261, 1912.

O. Demmler, Über Radium *F*. 36 S. Diss. Halle 1912.

M. Fellinger, Untersuchungen über radioaktive Substanzen. 98 S. Heidelberg 1912.

H. Geiger and **J. M. Nuttall,** The ranges of the α-particles from the thorium and actinium products. Phil. Mag. **24**, 647—654, 1912.

M. S. Leslie, A comparison of the coefficients of diffusion of thorium and actinium emanations, with a note on their periods of transformation. Phil. Mag. **24**, 637—647, 1912.

A. S. Russell and **R. Rossi,** An investigation of the spectrum of ionium. Proc. Roy. Soc. **87**, 478—484, 1912.

E. Rutherford u. **H. Robinson,** Wärmeentwicklung durch Radium und Radiumemanation. Wien. Ber. **121**, 1491—1516, 1912.

R. Thaller, Über das Radium *E*. Wien. Ber. **121**, 1611—1628, 1912.

D. Turner, Experiments in radioactivity; the production of the thorium emanation and its use in therapeutics: thorium *X*. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **32**, 393—395, 1912.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

G. Berndt, Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Bestimmung des Emanationsgehaltes von Quellwässern". Ann. d. Phys. **39**, 1072, 1912.

E. H. Büchner, Die Radioaktivität der Rubidium- und Kaliumverbindungen. Le Rad. **9**, 259—261, 1912.

G. W. Bulman, Radium and earth history. Nat. **90**, 305, 1912.

A. Gockel, Le rayonnement pénétrant à la surface de la terre. Arch. sc. phys. et nat. **34**, 120—126, 1912.

A. Gockel, Recherches sur le rayonnement pénétrant dans l'atmosphère. Arch. sc. phys. et nat. **34**, 311—314, 1912.

M. Hayakawa u. **T. Nakano,** Die radioaktiven Bestandteile des Quellsediments der Thermen von Hokuto, Taiwan. Zeitschr. f. anorg. Chem. **78**, 183—190, 1912.

V. F. Heß, Über Beobachtungen der durchdringenden Strahlung bei sieben Freiballonfahrten. Phys. Zeitschr. **13**, 1084—1091, 1912.

J. Joly, The radioactivity of terrestrial surface materials. Phil. Mag. **24**, 694—705, 1912.

D. Isitani and **K. Manabe,** Radioactivity of the hot springs of Izaka, Iwasiro. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **6**, 291—293, 1912.

K. W. F. Kohlrausch, Über die in der Atmosphäre suspendierten festen radioaktiven Zerfallsprodukte. Phys. Zeitschr. **13**, 1193—1198, 1912.

J. C. Mc Lennan, On the relative intensities of the earth's penetrating radiation on land and sea. Phil. Mag. **24**, 520—527, 1912.

G. Meyer, Über den Radiumgehalt einiger Gesteine des Kaiserstuhles und

des Schwarzwaldes. (Erste Mitteilung.) Ber. naturf. Ges. Freiburg i. Br. **20**, 1—6, 1912.

R. Nasini e **C. Porlezza,** Ricerche sulla radioattività delle acque sorgive del Monte Amiata, ed esperienze sulla dispersione atmosferica della regione. Nota II. Linc. Rend. **21**, 475—478, 1912.

H. Sieveking u. **L. Lautenschläger,** Helium in Thermalquellen und Erdgasen. Phys. Zeitschr. **13**, 1043—1051, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 910—913, 1912.

L. B. Smyth, On the supply of radium emanation from the soil to the atmosphere. Phil. Mag. **24**, 632—637, 1912.



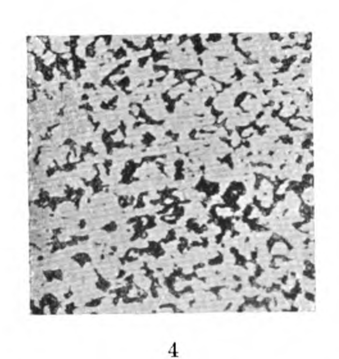
1



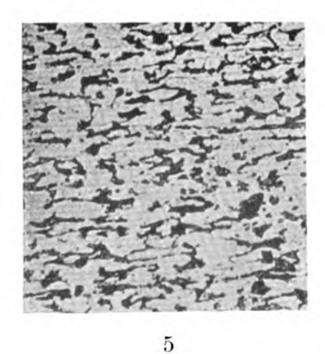
2



3



4

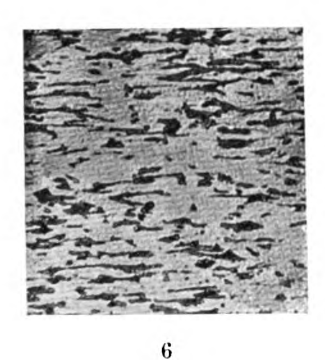


5

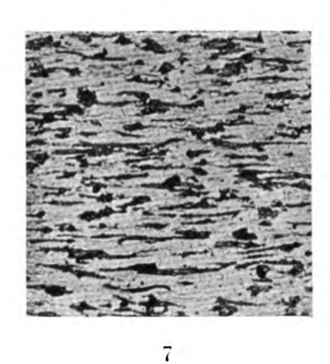
P. Goerens, Über den Einfluß der Kaltformgebung und des nachfolgenden Ausglühens auf die Eigenschaften von Eisen und Stahl.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.





6



7

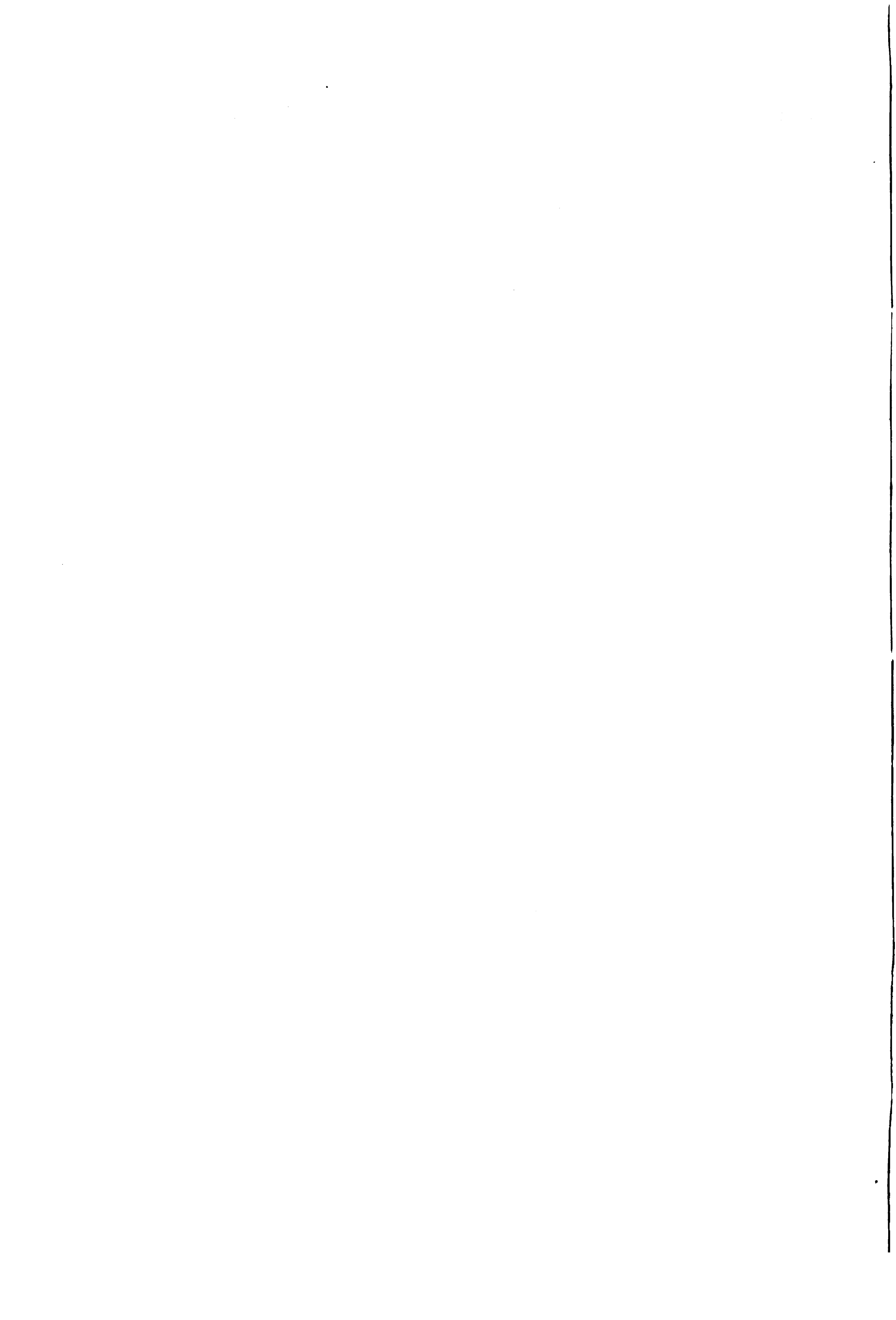
8



9

P. Goerens, Über den Einfluß der Kaltformgebung und des nachfolgenden Ausglühens auf die Eigenschaften von Eisen und Stahl.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.



Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

10. Band. Jahr 1913. Heft 3.

Originalabhandlungen.

Über den Radiumgehalt von Pechblenden.

Von **Berta Heimann** und **W. Marckwald.**

Daß das Radium ein Zerfallsprodukt des Urans ist, kann als erwiesen gelten. Demnach sollte in den Uranerzen das Radium stets in demjenigen bestimmten Mengenverhältnis zum Urangehalt stehen, der dem radioaktiven Gleichgewicht entspricht. Diese Forderung der Zerfallstheorie schien durch ältere Untersuchungen von Boltwood[1]) und Strutt[2]) bestätigt zu werden.

Beide Autoren bestimmten in einer Reihe von Uranmineralien das Uran nach bekannten analytischen Methoden, den Radiumgehalt durch elektrometrische Messung der von einer bestimmten Menge des Erzes entwickelten Emanation.

Boltwood maß zunächst die Emanationsmenge, die das Erz bei gewöhnlicher Temperatur in trockenem Zustand abgab. Zu diesem Zwecke ließ er eine abgewogene Menge des Erzes, aus der er durch einen Luftstrom die Emanation vertrieben hatte, im verschlossenen Gefäß 4 Wochen stehen; nach Ablauf dieser Zeit, wenn das Radium sich mit der Emanation ins Gleichgewicht gesetzt hatte, blies er langsam durch das Gefäß 100 ccm Luft, führte sie in die Ionisierungskammer eines Elektroskops über und maß den Abfall, den sie diesem erteilten. Dieser Abfall, dividiert durch die Menge in g der angewandten Substanz, ergab die Aktivität der Emanationsmenge, die 1 g des Erzes in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur verliert. (Er nannte diese Emanationsmenge die „emanating power“ des betreffenden Erzes.)

Zum Zwecke der Emanationsbestimmung wurden zwischen 0,1 und 5 g, je nach dem Urangehalt der Substanz, in Säuren unter Schütteln

1) Phil. Mag. (6) 9, 599, 1905.
2) Proc. Roy. Soc. London 76, 88, 1905.

und Erwärmen gelöst. Die hierbei entwickelte Emanation wurde in ein Sammelgefäß übergetrieben, und von dort, mit Luft gemischt, in ein luftdichtes Elektroskop übergefüllt. Nach Ablauf von drei Stunden, wenn die Emanation sich mit ihren kurzlebigen Zerfallsprodukten im Gleichgewicht befand, wurde der Abfall des Goldblattelektroskops gemessen. Die so bestimmte Aktivität, dividiert durch die angewandte Substanzmenge, ergab die Aktivität der von 1 g des Erzes entwickelten Emanation. Addierte man hierzu die „emanating power" des betreffenden Erzes, so erhielt man die Gesamtaktivität der Emanation, die 1 g der Substanz enthielt. Die Zahlen, welche Boltwood erhielt, indem er die Gesamtaktivität durch den Prozentgehalt an Uran des betreffenden Erzes dividierte, und welche ja das Verhältnis Radium: Uran bestimmen, schienen in allen untersuchten Fällen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler konstant.

Die Abweichungen untereinander betrugen allerdings bis zu 10 Prozent, gingen aber bei uranreichen Erzen, bei denen die Genauigkeit der Beobachtung naturgemäß größer ist, nicht über 4 Proz. hinaus.

Strutt bestimmte das Emanationsvermögen in der Weise, daß er eine bestimmte Menge des Erzes in einer geeigneten Säure löste, die gesamte Emanation durch Kochen verjagte, dann die Lösung im Kolben genau einen Tag lang stehen ließ und die in dieser Zeit gebildete Emanation in das Elektroskop überführte und maß. Auch er schloß aus seinen Versuchen auf die Konstanz des Verhältnisses Radium : Uran, obwohl die erhaltenen Werte Abweichungen untereinander um bis zu 50 Proz. zeigten.

Einige Jahre später zeigte dann Mlle. Gleditsch[1]), daß die Proportionalität zwischen dem Uran- und Radiumgehalt der Uranmineralien doch nicht so allgemein besteht, wie man angenommen hatte. Sie fand bei Untersuchungen von Thorianit, Joachimsthaler Pechblende und französischem Autunit starke Schwankungen des relativen Radiumgehalts dieser drei Mineralien. Nach ihren Messungen betrug das Verhältnis Radium : Uran bei

Autunit	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Thorianit	$4,19 \cdot 10^{-7}$
Joachimsthaler Pechblende	$3,58 \cdot 10^{-7}$

Während also der Thorianit gegenüber der Joachimsthaler Pechblende einen abnorm hohen Radiumgehalt aufwies, ergab der Autunit einen viel zu niedrigen Wert.

---

1) Compt. rend. **148**, 1451; **149**, 267, 1909.

Die Arbeitsmethode der Mlle. Gleditsch wich von den von Boltwood und Strutt angewandten sehr ab. Sie bestimmte die Emanation nicht direkt in einer Lösung des Erzes, sondern löste eine sehr große Menge davon — bis zu 100 g — auf und schied das Radium nach Zusatz von Bariumchlorid mit Schwefelsäure als Sulfat ab. Nach Wiederholung dieser Operation wurden die Fällungen vereinigt, die Sulfate durch Kochen mit Soda in die Karbonate verwandelt und diese in verdünnter Salzsäure gelöst. Kleine Teile der Lösung wurden abgenommen und darin die Emanation bestimmt.

Soddy und Pirret[1]) und gleichzeitig Marckwald und Russell[2]) fanden nun, im Gegensatz zu den Resultaten der Mlle. Gleditsch, daß der relative Radiumgehalt bei Thorianit und Joachimsthaler Pechblende der gleiche ist; doch erhielten auch sie für das Verhältnis von Radium zu Uran bei Autunit viel niedrigere Werte.

Um eine Erklärung für diese Abweichung zu finden, dehnten Marckwald und Russell[3]) ihre Untersuchungen auf eine ganze Reihe von Uranmineralien aus.

Sie fanden hierbei in einigen Pecherzen und ähnlichen, primären Mineralien das Verhältnis Radium : Uran konstant. Bei sekundären Mineralien aber, wie z. B. Autunit eines ist, zeigte sich der relative Radiumgehalt stark schwankend, selbst bei verschiedenen Mineralproben vom gleichen Fundort.

Soddy und Pirret hatten zur Erklärung der Abweichung beim Autunit die Hypothese aufgestellt, daß dieses Mineral vielleicht noch so jung sei, daß das Radium seinen Gleichgewichtswert noch nicht erreicht habe. Nun hatten Marckwald und Russell bei Untersuchung des relativen Ioniumgehalts gefunden, daß dieser bei verschiedenen Autuniten allerdings immer etwas niedriger ist als bei Joachimsthaler Pechblende; doch kommt das Verhältnis von Ionium zu Uran dem theoretischen Wert viel näher als das Verhältnis Radium : Uran. Da das Ionium eine viel längere Lebensdauer hat als Radium (ca. 50 000 Jahre gegen 1760 Jahre), so kann die Hypothese von Soddy nicht zutreffen.

Marckwald und Russell führen nun die beobachteten Abweichungen darauf zurück, daß aus den sekundären Mineralien, die im Gegensatz zu den primären Pecherzen eine ziemlich lockere Struktur zeigen, „das Radium in Form seiner Salze durch Wasser mehr oder minder ausgelaugt wird“.

1) Phil. Mag. (6) **20**, 345, 1910; **21**, 652, 1911.
2) Nature, 25. Aug. 1910; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 771, 1911.
3) Dieses Jahrbuch **8**, 457, 1911.

Demnach könnte man eine Konstanz des Verhältnisses Radium : Uran überhaupt nur bei Pechblenden und ähnlichen, primären Erzen erwarten.

Inzwischen hatte auch Mlle. Gleditsch[1]) ihre Versuche fortgesetzt und war dabei zu ganz anderen Resultaten gelangt. Übereinstimmend mit Marckwald und Russell fand sie bei sekundären Mineralien starke Schwankungen des Radiumgehalts; doch auch bei Pechblenden und anderen primären Erzen fand sie Abweichungen vom normalen Wert.

Die von ihr für die untersuchten Pechblenden gefundenen Werte waren:

	Radiumgehalt in Prozenten	Urangehalt in Prozenten	$\frac{Ra}{Ur} \cdot 10^7$
Pechblende aus Joachimsthal	$1{,}48 \cdot 10^{-5}$	46,11	3,21
„ „ Norwegen I	$2{,}05 \cdot 10^{-5}$	58,90	3,48
„ „ „ II	$0{,}17 \cdot 10^{-5}$	4,67	3,64
„ „ Cornwall .	$1{,}07 \cdot 10^{-5}$	28,70	3,74
Cleveit „ Norwegen .	$1{,}81 \cdot 10^{-5}$	54,90	3,32
Bröggerit „ „	$2{,}10 \cdot 10^{-5}$	63,89	3,29

Die Zahlen, welche das Verhältnis Radium : Uran angeben, differieren im Maximum um ca. 15 Proz. Mlle. Gleditsch hatte die schon früher beschriebene Arbeitsmethode angewandt; doch hatte sie bei einigen Erzen die Emanation direkt in der Lösung bestimmt und dabei eine gute Übereinstimmung mit den nach der anderen Methode erhaltenen Resultaten gefunden. Sie hält aber trotzdem diese Arbeitsweise für weniger exakt als die Fällungsmethode. Die Resultate dieser Untersuchungen stehen im Gegensatz zu allen bisher erhaltenen; um sie mit der Atomzerfallstheorie in Einklang zu bringen, nimmt Mlle. Gleditsch zwischen dem Uran und Radium noch ein Zwischenprodukt von sehr viel längerer Lebensdauer als der des Urans an.

Das von Mlle. Gleditsch gewählte Verfahren, den Radiumgehalt der Uranerze zu bestimmen, scheint uns wegen seiner Umständlichkeit geringe Gewähr für exakte Resultate zu bieten. Es ist nicht einzusehen, welchen Vorteil es bieten soll, aus 100 g Erz erst den gesamten Radiumgehalt durch analytische Operationen abzuscheiden, die notwendigerweise mit Fehlerquellen behaftet sind, um dann doch nur den Bruchteilen eines Grammes entsprechenden Teil zur Emanationsbestimmung zu verwenden. Dieser Umstand und das aus theoretischen Gründen unbefriedigende Ergebnis ihrer Untersuchung veranlaßte uns,

1) Le Radium 8, 256, 1911.

die Frage nochmals einer gründlichen und möglichst exakten Prüfung zu unterwerfen, ob das Verhältnis von Radium und Uran in Pechblenden verschiedener Herkunft völlig konstant ist.

Zur Entscheidung dieser Frage haben wir uns zweier voneinander unabhängiger Methoden bedient. Von allgemeiner Anwendbarkeit war das von Marckwald und Russell in dieser Zeitschrift[1]) ausführlich beschriebene Verfahren, das sich an das oben erwähnte Struttsche Verfahren eng anlehnt. Zur Bestimmung des Radiumgehalts, der sich aus der in gemessener Zeit in einer Lösung des Erzes gebildeten Emanation ergibt, genügen hier wenige Zentigramme des Minerals. Für die Umrechnung der gemessenen Emanationswirkung auf den Gleichgewichtswert wurde die Halbwertsperiode nach den übereinstimmenden Messungen von Mme. Curie[2]) und Rutherford[3]) zu 3,85 Tagen angenommen.

Die Uranbestimmungen erfolgten stets so, daß das Uran in der Form von U_3O_8 zur Wägung gelangte.

In denjenigen Fällen, in denen uns genügende Mengen der betreffenden Pechblende in ausreichender Reinheit zur Verfügung standen, wurde der Radiumgehalt auch durch Messung der γ-Strahlung verglichen. Eve[4]) hat gezeigt, daß Uran nur eine sehr weiche γ-Strahlung aussendet, die durch sehr dünne Schichten von Blei schon vollständig abgeblendet wird; bei Erzen, die kein Thorium enthalten, kommt also Radium *C* als einziges γ-strahlendes Produkt in Betracht. Die γ-Strahlung eines solchen Erzes bildet also ein direktes Maß für seinen Radiumgehalt.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, mußten die verschiedenen Erze natürlich stets unter genau den gleichen Bedingungen gemessen werden. Es wurden zu diesem Zwecke zwischen 50 und 100 g der feingepulverten Erze in dünnwandige Glasgefäße von genau gleicher Bodenfläche mit eingeschliffenem Deckel gebracht, die Gefäße wurden unter Zwischenschaltung von ca. 0,8 cm dicken Bleiplatten direkt auf ein Wulffsches Elektrometer aufgesetzt und dessen Abfall gemessen. Dabei wurden die zu vergleichenden Erze natürlich stets an genau dieselbe Stelle gesetzt. Die verschiedene Schichtdicke der Erze kam bei dieser Anordnung nicht in Betracht.

Bei diesen Messungen mußte jedesmal mit einem Standardpräparat

1) a. a. O.

2) Le Radium **7**, 33, 1911.

3) Wiener Akadem. Ber. (2a), **120**, 303, 1911.

4) Phil. Mag. (6) **11**, 586, 1906.

verglichen werden; denn da die Messungen durch Luftdruck- und Temperaturschwankungen beeinflußt wurden, so wichen die Resultate an verschiedenen Tagen merklich voneinander ab.

Als Standardpräparat wurden 78 g einer afrikanischen Pechblende angenommen, deren Gehalt an Uranmetall zu 71,2 Proz. bestimmt worden war.

Unsere Untersuchung erstreckte sich auf folgende Pechblenden:

1. Pechblende aus Deutsch-Ostafrika,
2. „ „ Norwegen (Anselmyr bei Tvedestrand) I,
3. „ „ „ (Fundort wahrscheinlich derselbe) II,
4. „ „ Joachimsthal (Böhmen),
5. „ „ Marienberg (Sachsen),
6. „ „ Freiberg (Sachsen),
7. „ „ Pribram (Böhmen),
8. „ „ Colorado,
9. „ „ Cornwall (England).

Ferner wurde noch der den Pechblenden sehr nahe stehende, aber Thorium enthaltende Bröggerit (Norwegen) zur Untersuchung herangezogen.

Die Resultate der einzelnen Untersuchungen sind im folgenden tabellarisch aufgeführt. Dabei ist der Urangehalt in Prozenten angegeben; bei den Emanationsbestimmungen ist die Aktivität berechnet (ausgedrückt durch den Voltabfall pro Stunde), welche der von 1 mg Uran im Gleichgewicht entwickelten Emanation bei unserer Apparatur entsprach; bei den γ-Strahlenmessungen der Voltabfall pro Stunde und g Uran.

Bei den Emanationsmessungen sind immer die Resultate der Untersuchungen einer und derselben Lösung nach verschiedenen Zeiten unter einer Bestimmung zusammengefaßt.

1. Afrikanische Pechblende.

Uranbestimmungen.

	Angewandte Pechblende	U_3O_8 gewogen	Prozent Uranmetall
I	0,5606 g	0,4704 g	71,17
II	0,4253 „	0,3565 „	71,10
III	0,7158 „	0,6019 „	71,33

Durchschnitt: 71,20 Proz. Uranmetall.

Radiumbestimmungen.

Emanationsmessungen.

I. 58,9 mg Pechblende geben

				Gleichgewichtswert
a)	nach 27 Std.	960 Volt pro Std.		5237 Volt pro Std.
b)	„ 24 „	846 „ „ „		5125 „ „ „
c)	„ 48 „	1520 „ „ „		5028 „ „ „
d)	„ 47 „	1567 „ „ „		5274 „ „ „
e)	„ 49 „	1628 „ „ „		5294 „ „ „
f)	„ 22 „	830 „ „ „		5228 „ „ „
g)	„ 74 „	2253 „ „ „		5301 „ „ „

Durchschnitt: 5212 Volt pro Std.

1 mg Uran = 124.0 Volt.

II. 67,9 mg Pechblende geben

			Gleichgewichtswert
a)	nach 24 Std.	991,9 Volt pro Std.	6030 Volt pro Std.
b)	„ 37 „	1470 „ „ „	6064 „ „ „
c)	„ 50 „	1877 „ „ „	6004 „ „ „
d)	„ 20 „	837,5 „ „ „	6012 „ „ „
e)	„ 22 „	917,5 „ „ „	6032 „ „ „
f)	„ 48 „	1816 „ „ „	6008 „ „ „

Durchschnitt: 6025 Volt pro Std.

1 mg Uran = 124,6 Volt.

I. 1 mg Uran = 124,0 Volt pro Std.

II. 1 „ Uran = 124,6 „ „ „

Durchschnitt: 1 mg Uran = 124,3 Volt.

2. Pechblende aus Norwegen I.

Uranbestimmungen.

	Angewandte Pechblende	Gewogen U_3O_8	Prozent Uranmetall
I.	0,8398 g	0.6401 g	64,65
II.	0,5864 „	0,4433 „	64,13

Durchschnitt: 64.39 Proz. Uranmetall.

Radiumbestimmungen.

Emanationsmessungen.

I. 42,7 mg Pechblende geben

			Gleichgewichtswert
a)	nach 54 Std.	1134 Volt pro Std.	3416 Volt pro Std.
b)	„ 24 „	562.8 „ „ „	3417 „ „ „

Durchschnitt: 3416,5 Volt pro Std.
1 mg Uran = 124,25 Volt pro Std.

II. 83,6 mg Pechblende geben

				Gleichgewichtswert
a)	nach 44 Std.	1882,6 Volt pro Std.		6697 Volt pro Std.
b)	„ 24 „	1106 „ „ „		6715 „ „ „

Durchschnitt: 6706 Volt pro Std.
1 mg Uran = 124,5 Volt pro Std.
I. 1 mg Uran = 124,25 Volt pro Std.
II. 1 „ Uran = 124,5 „ „ „
Durchschnitt: 1 mg Uran = 124,4 Volt pro Std.

Von diesem Erz konnte eine Radiumbestimmung durch γ-Strahlenmessung nicht ausgeführt werden, da nur etwa 30 g davon zur Verfügung standen.

3. Pechblende aus Norwegen II.

Uranbestimmungen.

Angewandte Pechblende	Gewogen U_3O_8	Prozent Uranmetall
I. 0,6932 g	0,5421 g	66,33
II. 0,2800 „	0,2201 „	66,67
III. 0,4728 „	0,3720 „	66,66

Durchschnitt: 66,55 Proz. Uranmetall.

Radiumbestimmungen.

A. Emanationsmessungen.

I. 47,1 mg Pechblende geben

			Gleichgewichtswert
a)	nach $40^1/_2$ Std.	1021 Volt pro Std.	3897 Volt pro Std.
b)	„ 45 „	1113 „ „ „	3885 „ „ „
c)	„ 47 „	1169 „ „ „	3935 „ „ „

Durchschnitt: 3905 Volt pro Std.
1 mg Uran = 124,6 Volt pro Std.

II. 41,4 mg Pechblende geben

			Gleichgewichtswert
a)	nach 25 Std.	589,1 Volt pro Std.	3445 Volt pro Std.
b)	„ 46 „	993 „ „ „	3404 „ „ „
c)	„ 48 „	1033 „ „ „	3416 „ „ „

Durchschnitt: 3421 Volt pro Std.
1 mg Uran = 124,2 Volt pro Std.

I. 1 mg Uran = 124,6 Volt pro Std.
II. 1 „ Uran = 124,2 „ „ „
Durchschnitt: 1 mg Uran = 124,4 Volt pro Std.

B. γ-Strahlenmessungen.

Standardpräparat (78 g Pechblende aus Afrika von 71,2 Proz. Uran) verglichen mit 81 g Pechblende aus Norwegen von 66,55 Proz. Uran.

I. Standardpräparat = 181 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,26 Volt pro Std.
Pechblende aus Norwegen = 174 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,23 Volt pro Std.
II. Standardpräparat = 178,7 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,22 Volt pro Std.
Pechblende aus Norwegen = 173,4 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,22 Volt pro Std.

4. Pechblende aus Joachimsthal.

Uranbestimmungen.

	Angewandte Pechblende	Gewogen U_3O_8	Prozent Uranmetall
I.	0,4845 g	0,3632 g	63,59
II.	0,7489 „	0,5603 „	63,46
III.	0,8434 „	0,6314 „	63,50

Durchschnitt: 63,52 Proz. Uranmetall.

Radiumbestimmungen.

A. Emanationsmessungen.

I. 62,2 mg Pechblende geben

			Gleichgewichtswert
a)	nach 24 Std.	828 Volt pro Std.	4934 Volt pro Std.
b)	„ 48 „	1439 „ „ „	4939 „ „ „

Durchschnitt: 4936,5 Volt pro Std.
1 mg Uran = 124,95 Volt pro Std.

II. 77,5 mg Pechblende geben

			Gleichgewichtswert
a)	nach 45 Std.	1759 Volt pro Std.	6140 Volt pro Std.
b)	„ 25 „	1052 „ „ „	6151 „ „ „

Durchschnitt: 6145,5 Volt pro Std.

1 mg Uran = 124,85 Volt pro Std.
I. 1 mg Uran = 124,95 Volt pro Std.
II. 1 „ Uran = 124,85 „ „ „
Durchschnitt: 1 mg Uran = 124.9 Volt pro Std.

B. γ-Strahlenmessungen.

Standardpräparat verglichen mit 69,5 g Pechblende aus Joachimsthal von 63.52 Proz. Uran.

I. Standardpräparat = 180,2 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,25 Volt pro Std.
Pechblende aus Joachimsthal = 144 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,26 Volt pro Std.

II. Standardpräparat = 178 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,21 Volt pro Std.
Pechblende aus Joachimsthal = 140,7 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,19 Volt pro Std.

III. Standardpräparat = 179,2 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,23 Volt pro Std.
Pechblende aus Joachimsthal = 142 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,22 Volt pro Std.

5. Pechblende aus Marienberg.

Uranbestimmungen.

Angewandte Pechblende	Gewogen U_3O_8	Prozent Uranmetall
I. 0,8176 g	0,3989 g	41,39
II. 0,9558 „	0,4676 „	41.52

Durchschnitt: 41,46 Proz. Uranmetall.

Radiumbestimmungen.

A. Emanationsmessungen.

I. 125 mg Pechblende geben

		Gleichgewichtswert
a) nach 22 Std.	978 Volt pro Std.	6428 Volt pro Std.
b) „ $23\frac{1}{2}$ „	1040 „ „ „	6437 „ „ „

Durchschnitt: 6432 Volt pro Std.
1 mg Uran = 124,1 Volt pro Std.

II. 83,4 mg Pechblende geben

		Gleichgewichtswert
a) nach 48 Std.	1303 Volt pro Std.	4310 Volt pro Std.
b) „ 22 „	658,3 „ „ „	4328 „ „ „

Durchschnitt: 4319 Volt pro Std.

1 mg Uran = 124,8 Volt pro Std.

I. 1 mg Uran = 124,1 Volt pro Std.

II. 1 „ Uran = 124,8 „ „ „

Durchschnitt: 1 mg Uran = 124,5 Volt pro Std.

B. γ-Strahlenmessungen.

Standardpräparat verglichen mit 105 g Pechblende aus Marienberg von 41,46 Proz. Uran.

I. Standardpräparat = 176,2 Volt pro Std.

1 g Uran = 3,17 Volt pro Std.

Pechblende aus Marienberg = 138,1 Volt pro Std.

1 g Uran = 3,17 Volt pro Std.

II. Standardpräparat = 179,2 Volt pro Std.

1 g Uran = 3,23 Volt pro Std.

Pechblende aus Marienberg = 140,9 Volt pro Std.

1 g Uran = 3,24 Volt pro Std.

6. Pechblende aus Freiberg.

Uranbestimmungen.

	Angewandte Pechblende	Gewogen U_3O_8	Prozent Uranmetall
I.	0,8852 g	0,2483 g	23,79
II.	1,2046 „	0,3359 „	23,65
III.	0,8546 „	0,2395 „	23,77

Durchschnitt: 23,74 Proz. Uranmetall.

Radiumbestimmungen.

Emanationsmessungen.

I. 134,4 mg Pechblende geben

	Gleichgewichtswert
nach $49\frac{1}{2}$ Std. 1231 Volt pro Std.	3970 Volt pro Std.

1 mg Uran = 124,4 Volt pro Std.

II. 96,6 mg Pechblende geben

	Gleichgewichtswert
a) nach 47 Std. 851 Volt pro Std.	2864 Volt pro Std.
b) „ 22 „ 437 „ „ „	2873 „ „ „

Durchschnitt: 2868,5 Volt pro Std.

1 mg Uran = 125,1 Volt pro Std.

I. 1 mg Uran = 124,4 Volt pro Std.

II. 1 „ Uran = 125,1 „ „ „

Durchschnitt: 1 mg Uran = 124,8 Volt pro Std.

Wegen des niedrigen Urangehalts des Erzes konnte eine γ-Strahlenmessung nicht ausgeführt werden.

7. Pechblende aus Pribram.

Uranbestimmungen.

	Angewandte Pechblende	Gewogen U_3O_8	Prozent Uranmetall
I.	0,7953 g	0,4206 g	44,82
II.	0,5310 „	0,2773 „	44,30
III.	0,8346 „	0,4376 „	44,47

Durchschnitt: 44,53 Proz. Uranmetall.

Radiumbestimmungen.

A. Emanationsmessungen.

I. 87,3 mg Pechblende geben

		Gleichgewichtswert
a)	nach 22 Std. 734 Volt pro Std.	4826 Volt pro Std.
b)	„ 23 „ 764 „ „ „	4828 „ „ „

Durchschnitt: 4827 Volt pro Std.

1 mg Uran = 124,2 Volt pro Std.

II. 62,6 mg Pechblende geben

	Gleichgewichtswert
nach 48 Std. 1046 Volt pro Std.	3460 Volt pro Std.

1 mg Uran = 124,1 Volt pro Std.

I. 1 mg Uran = 124,2 Volt pro Std.

II. 1 „ Uran = 124,1 „ „ „

Durchschnitt: 1 mg Uran = 124,15 Volt pro Std.

B. γ-Strahlenmessungen.

Standardpräparat verglichen mit 61,5 g Pechblende aus Pribram von 44,53 Proz. Uran.

I. Standardpräparat = 181 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,26 Volt pro Std.
Pechblende aus Pribram = 89,8 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,28 Volt pro Std.

II. Standardpräparat = 179,2 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,23 Volt pro Std.
Pechblende aus Pribram = 89,1 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,25 Volt pro Std.

III. Standardpräparat = 178 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,21 Volt pro Std.

Pechblende aus Pribram = 87,8 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,21 Volt pro Std.

8. Pechblende aus Colorado.

Uranbestimmungen.

Angewandte Pechblende	Gewogen U_3O_8	Prozent Uranmetall
I. 0,4391 g	0,3106 g	60,00
II. 0,3552 „	0,2508 „	59,89

Durchschnitt: 59,95 Proz. Uranmetall.

Radiumbestimmungen.

A. Emanationsmessungen.

I. 41,8 mg Pechblende geben

		Gleichgewichtswert
a) nach 20 Std.	434 Volt pro Std.	3116 Volt pro Std.
b) „ $27\frac{1}{2}$ „	581 „ „ „	3123 „ „ „

Durchschnitt: 3119 Volt pro Std.
1 mg Uran = 124,4 Volt pro Std.

II. 34,5 mg Pechblende geben

		Gleichgewichtswert
nach 20 Std.	358,4 Volt pro St.	2573 Volt pro Std.

1 mg Uran = 124,4 Volt pro Std.
I. 1 mg Uran = 124,4 Volt pro Std.
II. 1 „ Uran = 124,4 „ „ „
Durchschnitt: 1 mg Uran = 124,4 Volt pro Std.

B. γ-Strahlenmessungen.

Standardpräparat verglichen mit 48 g Pechblende aus Colorado von 59,95 Proz. Uran.

I. Standardpräparat = 180,2 Volt pro Std.
1 g Uran = 3,25 Volt pro Std.
Pechblende aus Colorado = 93,2 Volt pro Std.
1 g Uran = 3.24 Volt pro Std.

II. Standardpräparat = 179,2 Volt pro Std.
1 g Uran = 3.23 Volt pro Std.
Pechblende aus Colorado = 92.9 Volt pro Std.
1 g Uran = 3.23 Volt pro Std.

9. Pechblende aus Cornwall.

Uranbestimmungen.

Angewandte Pechblende	Gewogen U_3O_8	Prozent Uranmetall
I. 0,6550 g	0,0698 g	9,04
II. 0,7616 „	0,0788 „	8,98

Durchschnitt: 9,01 Proz. Uranmetall.

Radiumbestimmungen.

Emanationsmessungen.

I. 37,9 mg Pechblende geben

		Gleichgewichtswert
a) nach 3,85 Tagen	208,5 Volt pro Std.	417 Volt pro Std.
b) „ 7,8 „	324 „ „ „	432 „ „ „
c) „ 7,8 „	325,5 „ „ „	434 „ „ „

Durchschnitt: 428 Volt pro Std.

1 mg Uran = 125,1 Volt pro Std.

II. 87,2 mg Pechblende geben

		Gleichgewichtswert
a) nach 3,85 Tagen	479,5 Volt pro Std.	959 Volt pro Std.
b) „ 11,6 „	857 „ „ „	979 „ „ „

Durchschnitt: 969 Volt pro Std.

1 mg Uran = 123,3 Volt pro Std.

III. 75,1 mg Pechblende geben

		Gleichgewichtswert
a) nach 3,8 Tagen	417 Volt pro Std.	834 Volt pro Std.
b) „ 7,7 „	639 „ „ „	854 „ „ „
c) „ 3,8 „	416 „ „ „	832 „ „ „

Durchschnitt: 840 Volt pro Std.

1 mg Uran = 124,0 Volt pro Std.

I. 1 mg Uran = 125,1 Volt pro Std.
II. 1 „ Uran = 123,3 „ „ „
III. 1 „ Uran = 124,0 „ „ „

Durchschnitt: 1 mg Uran = 124,1 Volt pro Std.

Für eine γ-Strahlenmessung war der Urangehalt des Erzes zu niedrig.

10. Bröggerit aus Norwegen.

Uranbestimmmungen.

Angewandtes Erz	Gewogen U_3O_8	Prozent Uranmetall
I. 0,9420 g	0,7305 g	65,78
II. 0,7147 „	0,5663 „	65,82

Durchschnitt: 65,80 Proz. Uranmetall.

Radiumbestimmungen.

Emanationsmessungen.

I. 91,3 mg Pechblende geben

		Gleichgewichtswert
nach 17 Std.	896,7 Volt pro Std.	7497 Volt pro Std.

1 mg Uran = 124,1 Volt pro Std.

II. 59,0 mg Pechblende geben

			Gleichgewichtswert
a) nach	20 Std.	673 Volt pro Std.	4842,5 Volt pro Std.
b) „	48 „	1456 „ „ „	4866 „ „ „

Durchschnitt: 4830 Volt pro Std.

1 mg Uran = 124,4 Volt pro Std.

I. 1 mg Uran = 124,1 Volt pro Std.

II. 1 „ Uran = 124,4 „ „ „

Durchschnitt: 1 mg Uran = 124,3 Volt pro Std.

Da der Bröggerit ungefähr 15 Proz. Thoroxyd enthält, ergab eine γ-Strahlenmessung natürlich viel zu hohe Werte.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse unserer Untersuchung übersichtlich zusammengestellt. Kolumne I enthält den Urangehalt des Erzes in Prozenten, Kolumne II den je einem Milligramm Uran entsprechenden Voltabfall, wie er sich bei der Messung der Emanationswirkung in unserer Apparatur ergab, Kolumne III die relative Wirkung der γ-Strahlung, die gleichen Uranmengen entsprach, wobei willkürlich diejenige der afrikanischen Pechblende 100 gesetzt wurde.

Bezeichnung des Erzes	I	II	III
1. Afrika	71,20	124,3	100,0
2. Norwegen I	66,55	124,4	99,6
3. Norwegen II	64,39	124,4	—
4. Joachimsthal	63,52	124,1	99,8
5. Marienberg	41,46	124,5	100,0
6. Freiberg	23,74	124,8	—
7. Pribram	44,53	124,2	100,0
8. Colorado	59,95	124,4	100,0
9. Cornwall	9,01	124,1	—
10. Bröggerit	65,80	124,2	—

Als Durchschnitt aus unseren Emanationsmessungen folgt, daß bei unserer Apparatur 1 mg Uran einem Abfall von 124,4 Volt pro Stunde entspricht. Die größten Abweichungen von diesem Durch-

schnittswerte betragen nicht mehr als 0,4 Proz.; das gleiche gilt für die γ-Strahlenmessungen. Damit ist die Konstanz des Verhältnisses Ra : Ur in den Pechblenden ausreichend erwiesen.

Nachdem dies festgestellt war, galt es noch die absolute Größe dieses Verhältnisses mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen. Dazu war es notwendig, das Emanationsvermögen der Erzlösungen mit demjenigen einer Radiumlösung von bekanntem Gehalt zu vergleichen. Denn die γ-Strahlenmessung ist für diesen Zweck wegen der Absorption dieser Strahlen durch das Erz selbst nur unter Einführung eines ziemlich unsicheren Korrektionsfaktors [1]) verwendbar.

Die bisher ausgeführten Untersuchungen über das radioaktive Gleichgewicht zwischen Radium und Uran haben zu recht stark abweichenden Ergebnissen geführt. Von älteren Untersuchungen über diesen Gegenstand sei hier nur diejenige von Rutherford und Boltwood [2]) erwähnt. Sie verglichen das Emanationsvermögen einer Pechblende von Nordkarolina mit demjenigen einer verdünnten Radiumbromidlösung, die aus einem Salz bereitet war, das pro Gramm Radiumelement und Stunde 110 kleine Kalorien lieferte. Den zunächst gefundenen Wert Ra : Ur $= 3{,}85 \cdot 10^{-7}$ korrigierte Boltwood [3]) später auf Grund einer verbesserten Uranbestimmung auf $3{,}4 \cdot 10^{-7}$. Der internationale Radiumstandard liefert nun nach Meyer und Mache [4]) einen Wärmeeffekt von 132,4 Kalorien pro Gramm Radiumelement und Stunde. Es wäre demnach anzunehmen gewesen, daß die Boltwoodsche Zahl erheblich zu hoch sei. Das ist indessen, wie unsere Untersuchungen zeigten, doch nicht in dem erwarteten Maße der Fall.

In neuerer Zeit haben Pirret und Soddy [5]) das Verhältnis Ra : Ur $= 3{,}15 \cdot 10^{-7}$ gefunden. Dieser Wert stützt sich einerseits auf den gleichen Standard wie die Boltwoodsche Zahl, andrerseits auf die Lösung mehrerer Spezimina von Pechblenden.

Wir haben unseren Messungen den internationalen Radiumstandard zugrunde gelegt. Für die Herstellung unserer Standardlösung gingen wir von einem etwa 30 proz. Radiumchloridpräparat aus, das Herr Prof. St. Meyer im Wiener Radiuminstitut gütigst auf den dort befindlichen internationalen Standard geeicht hatte. Das Salz enthielt 4,85 mg Radium (Element).

---

1) Eve, a. a. O.
2) Americ. Journ. of Science **22**, 1, 1906.
3) Americ. Journ. of Science **25**, 296, 1908.
4) Physikal. Ztschr. **13**, 320, 1912.
5) Phil. Mag. (6) **21**, 652, 1911.

Es wurde absichtlich ein nicht ganz reines Präparat gewählt, um Versuchsfehler, welche trotz aller Vorsichtsmaßregeln beim Umschütten des Salzes hätten unterlaufen können, möglichst klein zu machen. Andrerseits durfte aber auch nicht ein beliebig schwaches Salz genommen werden, da das Präparat beim Vergleich mit dem Standard sonst nicht mit genügender Genauigkeit als punktförmig angesehen werden konnte.

Zum Zwecke der Lösung wurde das Salz, das gut trocken war und sich in einem etwa 4 cm langen, dünnen Glasröhrchen eingeschmolzen befand, aus diesem entfernt, indem das Röhrchen zerschnitten und das Salz in ein Platinschälchen geschüttet wurde. Um den Rest, der in dem Röhrchen zurückgeblieben war, später messen zu können, wurden die beiden Teile des Röhrchens in ein nur wenig größeres, sehr dünnwandiges Glasröhrchen gebracht und dieses zugeschmolzen.

Das Salz wurde in der Platinschale unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure und ca. 0,1 g Bariumchlorid am Wasserbad erwärmt, bis kein ungelöstes Salz mehr sichtbar war. Die Lösung wurde dann in einen Literkolben (Literkolben A; siehe unten: Maßgefäße) übergefüllt und mit Leitfähigkeitswasser bis zur Marke aufgefüllt.

Von dieser Lösung (Lösung A) ausgehend wurden nun verschiedene, zum Messen geeignete Lösungen hergestellt.

Dabei hatte der Zusatz von Bariumchlorid und Salzsäure den Zweck, die Lösungen haltbar zu machen. Es mußte nur darauf geachtet werden, daß bei denjenigen Lösungen, von denen zur Verdünnung ein kleiner Teil abgewogen wurde, der Zusatz an Bariumchlorid so gering war, daß ihr spezifisches Gewicht mit genügender Genauigkeit gleich dem des Wassers angenommen werden konnte.

In dem benutzten Ionisationsgefäß konnten Emanationsmengen bequem gemessen werden, die in 1—2 Tagen von $1-5 \cdot 10^{-5}$ mg Radiumelement entwickelt wurden. Die Lösung A mußte also entsprechend verdünnt werden.

Die verschiedenen Lösungen wurden teils durch Abnehmen eines bestimmten Teils der Flüssigkeitsmenge mit einer Pipette, teils durch Auswägen eines kleinen Teils der Lösung und durch Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen hergestellt.

Die für die Herstellung der Lösungen dienenden Maßgefäße wurden geeicht. Die Eichung ergab (siehe umstehende Tabelle).

Um den wahren Radiumgehalt der Lösung A zu erfahren, mußte der Rest, der beim Ausschütten des Radiumpräparats im Röhrchen zurückgeblieben war, ermittelt werden. Zu dem Zwecke wurden von

		Gewicht des Inhaltes in Luft bei 15°
Literkolben *A* . . .	1001,75 ccm . . .	999,6 g
Literkolben *B* . . .	1001,85 „ . . .	999,7 „
20-ccm-Pipette . . .	20,10 „ . . .	20,06 g
10-ccm-Pipette . . .	10,07 „ . . .	10,05 „

der Lösung 20 ccm, also der fünfzigste Teil, mit einer Pipette abgenommen und unter Zusatz von 0,1 g Bariumchlorid in einem Platinschälchen zur Trockne verdampft. Hierbei diente das Bariumchlorid nur zur Vermehrung der Substanzmenge. Zum Abmessen wurde keine geeichte Pipette benutzt; denn da die zu messende Menge sehr gering war, so konnte man sich in diesem Fall mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten begnügen.

Das getrocknete Salz, das sich vom Platin glatt ablösen ließ, wurde in ein Glasröhrchen derselben Größe und Wandstärke eingeschmolzen wie die Reststücke des ersten Röhrchens. Die beiden Präparate wurden durch γ-Strahlenmessung am Wulffschen Elektroskop miteinander verglichen.

Starke Radiumpräparate, wie das hier benutzte, emanieren bekanntlich auch in trockenem Zustand ziemlich kräftig. Es war also zu erwarten, daß an den Wänden der beiden Teile des Röhrchens noch von der Hauptmenge des Salzes herrührendes Radium *C* sitzen würde; in den ersten Stunden nach dem Ausschütten mußte also ein Abklingen der Aktivität stattfinden, was in der Tat beobachtet wurde. Dann aber mußte die Aktivität mit der Konstante der Emanation ansteigen, da ja beim Öffnen des Röhrchens auch von dem darin zurückgebliebenen Rest Emanation verloren gegangen war.

Eigentlich hätte man mit den Messungen 4 Wochen warten müssen, damit der Gleichgewichtswert der Emanation erreicht worden wäre; es wurde jedoch schon nach kürzerer Zeit gemessen, und die gefundenen Werte wurden, ebenso wie bei den Emanationsmessungen, auf Gleichgewicht umgerechnet.

Das Restpräparat ergab nach dem Abklingen des Radium *C* einen Abfall von 1040 Volt pro Std.

Nach 11 Tagen war der Abfall auf 1432 Volt pro Std. angestiegen.

Die in 11 Tagen gebildete Emanation gab also einen Abfall von 392 Volt pro Std. Nun haben sich in 11 Tagen $^7/_8$ der Gleichgewichtsmenge gebildet; im Gleichgewicht mit Emanation würde also das Restpräparat einen Abfall geben von

1480 Volt pro Std.

Das Vergleichspräparat gab nach dem Abklingen des Radium C, wie zu erwarten war, keinen Abfall, da beim Eindampfen die gesamte Emanation entwichen war. Nach 3,85 Tagen, der Halbwertsperiode der Emanation, betrug der Abfall 514 Volt pro Std.; auf Gleichgewicht berechnet also

1028 Volt pro Std.

Nach 11 Tagen betrug der Abfall 892,6 Volt pro Std., auf Gleichgewicht berechnet

1020 Volt pro Std.

Dieser Wert wurde, als der genauere, der Berechnung zugrunde gelegt.

Unter Berücksichtigung dessen, daß ursprünglich von 4,85 mg Radium ausgegangen wurde, und daß von dem in Lösung befindlichen Hauptanteil $\frac{1}{50}$ zum Vergleich mit dem ungelösten Rest abgenommen war, ergab sich dessen Menge x nach der Gleichung:

$$\frac{1020}{1480} = \frac{4{,}85 - x}{50} : x.$$

Daraus folgt:

$x = 0{,}14$ mg Radiummetall.

Der Gehalt der Lösung A betrug also

4,85 mg — 0,14 mg = 4,71 mg Radium.

Von dieser Lösung ausgehend, wurden nun die verschiedenen Lösungen hergestellt.

Lösung B.

20,1 ccm der Lösung A wurden mit der Pipette abgenommen und unter Zusatz von 10 ccm 25 proz. Salzsäure und 1 g Bariumchlorid mit Leitfähigkeitswasser bis zur Marke des Kolbens B aufgefüllt (1001,85 ccm). Nach 24 stündigem Stehen wurde die Lösung in eine andere Flasche gefüllt, der Kolben B ausgespült und in ihm 10,07 ccm der vorher darin bereiteten Lösung unter Zusatz der gleichen Mengen Salzsäure und Bariumchlorid bis zur Marke aufgefüllt. Die Verdünnung wurde auch hier, wie überhaupt bei Herstellung sämtlicher Lösungen, mit Leitfähigkeitswasser vorgenommen.

Diese Lösung (Lösung B) enthielt im Kubikzentimeter ca. 10^{-6} mg Radium.

Genau berechnet sich ihr Gehalt nach folgender Überlegung: 1001,75 ccm der Lösung A enthielten 4,71 mg Radium. Davon

wurden 20,1 ccm auf 1001,85 ccm aufgefüllt, so daß die neue Lösung in 1001,85 ccm $\frac{4,71 \cdot 20,1}{1001,75}$ mg Radium enthielt.

Von dieser Lösung wurden nun 10,07 ccm abgenommen und wieder auf 1001,85 ccm gebracht; 1 ccm der Lösung *B* enthält demnach

$$\frac{4,71 \cdot 20,1 \cdot 10,07}{1001,75 \cdot (1001,85)^2} \text{ mg Radium.}$$

Mit dieser Lösung wurden folgende Versuche ausgeführt:

Versuch I.

20,1 ccm wurden mit der Pipette abgenommen und im Kölbchen des Emanationsapparates unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure ausgekocht.

Die Messungen ergaben

			Gleichgewichtswert
a)	nach 22 Std.	1084 Volt pro Std.	7127 Volt pro Std.
b)	„ $43\frac{1}{2}$ „	1975 „ „ „	7094 „ „ „

Durchschnitt: 7111 Volt pro Std.

$$20,1 \text{ ccm} = 20,1 \cdot 4,71 \cdot \frac{20,1 \cdot 10,07}{1001,75 \cdot (1001,85)^2} \text{ mg Radium}$$

geben

7111 Volt pro Std.

$$1 \text{ Volt} = \frac{20,1 \cdot 4,71 \cdot 20,1 \cdot 10,07}{1001,75 \cdot (1001,85)^2 \cdot 7111} \text{ mg Radium.}$$

Nun gab 1 mg Uran 124,4 Volt pro Std.

$$1 \text{ mg Uran} = \frac{124,4 \cdot 4,71 \cdot 10,07 \cdot (20,1)^2}{1001,75 \cdot (1001,85)^2 \cdot 7111} \text{ mg Radium.}$$

$$1 \text{ mg Uran} = 3,327 \cdot 10^{-7} \text{ mg Radium.}$$

Versuch II.

10,07 ccm in derselben Weise behandelt gaben

		Gleichgewichtswert
nach 47 Std.	1046,7 Volt pro Std.	3557 Volt pro Std.

$$1 \text{ mg Uran} = \frac{124,4 \cdot 4,71 \cdot (10,07)^2 \cdot 20,1}{1001,75 \cdot (1001,85)^2 \cdot 3557} \text{ mg Radium.}$$

$$1 \text{ mg Uran} = 3,339 \cdot 10^{-7} \text{ mg Radium.}$$

Versuch III.

20,1 ccm gaben

		Gleichgewichtswert
nach 24 Std.	1927 Volt pro Std.	7129 Volt pro Std.

$$1 \text{ mg Uran} = \frac{124{,}4 \cdot 4{,}71 \cdot 10{,}07 \cdot (20{,}1)^2}{1001{,}75 \cdot (1001{,}85)^2 \cdot 7129} \text{ mg Radium.}$$

$$1 \text{ mg Uran} = 3{,}326 \cdot 10^{-7} \text{ mg Radium.}$$

Lösung C.

Von der Lösung *A* wurden 1,0771 g abgewogen und unter Zusatz von 10 ccm 25 proz. Salzsäure und 0,1 g Bariumchlorid auf 999,75 g (Kolben *B*) aufgefüllt. 1 ccm der Lösung enthielt ca. 10^{-5} mg Radium.

Genau: 999,6 g der Lösung *A* enthielten 4,71 mg Radium. Davon wurden

$$1{,}0771 \text{ g} = \frac{4{,}71 \cdot 1{,}0771}{999{,}6} \text{ mg Radium}$$

abgenommen und zu 999,7 g aufgefüllt, so daß von dieser Lösung *C*

$$1 \text{ g} = \frac{4{,}71 \cdot 1{,}0771}{999{,}6 \cdot 999{,}7} \text{ mg Radium}$$

entsprach.

Versuch I.

3,0100 g der Lösung *C* wurden abgewogen und wie gewöhnlich behandelt. Der Abfall betrug

			Gleichgewichtswert
a)	nach 23 Std.	910,7 Volt pro Std.	5749 Volt pro Std.
b)	„ 52 „	1847 „ „ „	5720 „ „ „

Durchschnitt: 5735 Volt pro Std.

$$3{,}01 \text{ g} = \frac{3{,}01 \cdot 4{,}71 \cdot 1{,}0771}{999{,}6 \cdot 999{,}7} \text{ mg Radium} = 5749 \text{ Volt}$$

$$1 \text{ mg Uran} = \frac{124{,}4 \cdot 3{,}01 \cdot 4{,}71 \cdot 1{,}0771}{999{,}6 \cdot 999{,}7 \cdot 5735} \text{ mg Radium.}$$

$$1 \text{ mg Uran} = 3{,}315 \cdot 10^{-7} \text{ mg Radium.}$$

Versuch II.

4,2713 g der Lösung C gaben in derselben Weise behandelt

			Gleichgewichtswert
a)	nach 18 Std.	1027 Volt pro Std.	8148 Volt pro Std.
b)	„ 24 „	1336,5 „ „ „	8121 „ „ „

Durchschnitt: 8135 Volt pro Std.

$$4{,}2713\ \mathrm{g} = \frac{4{,}2713 \cdot 4{,}71 \cdot 10{,}0771}{999{,}6 \cdot 999{,}7}\ \mathrm{mg\ Radium} = 8135\ \mathrm{Volt}.$$

$$1\ \mathrm{mg\ Uran} = \frac{124{,}4 \cdot 4{,}2713 \cdot 4{,}71 \cdot 10{,}0771}{999{,}6 \cdot 999{,}7 \cdot 8135}\ \mathrm{mg\ Radium}.$$

$$1\ \mathrm{mg\ Uran} = 3{,}316 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{mg\ Radium}.$$

Lösung D.

Von Lösung *A* wurden 1,1649 g abgewogen und unter Zusatz von 10 ccm Salzsäure und 0,1 g Bariumchlorid auf 999,7 g aufgefüllt.

Der Gehalt von 1 g dieser Lösung berechnet sich in analoger Weise wie derjenige der Lösung *C* zu

$$\frac{4{,}71 \cdot 1{,}1649}{999{,}6 \cdot 999{,}7}\ \mathrm{mg\ Radium}.$$

Versuch I.

3,3332 g gaben

			Gleichgewichtswert
a) nach	23 Std.	1085 Volt pro Std.	6850 Volt pro Std.
b) „	22 „	1037 „ „ „	6819 „ „ „

Durchschnitt: 6834 Volt pro Std.

$$3{,}3332\ \mathrm{g} = \frac{3{,}3332 \cdot 4{,}71 \cdot 1{,}1649}{999{,}6 \cdot 999{,}7}\ \mathrm{mg\ Radium} = 6834\ \mathrm{Volt}.$$

$$1\ \mathrm{mg\ Uran} = \frac{124{,}4 \cdot 3{,}3332 \cdot 4{,}71 \cdot 1{,}1649}{999{,}6 \cdot 999{,}7 \cdot 6834}\ \mathrm{mg\ Radium}.$$

$$1\ \mathrm{mg\ Uran} = 3{,}331 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{mg\ Radium}.$$

Versuch II.

4,8747 g gaben

			Gleichgewichtswert
a) nach	24 Std.	1633,5 Volt pro Std.	9936 Volt pro Std.
b) „	22 „	1518,7 „ „ „	9985 „ „ „

Durchschnitt: 9960 Volt pro Std.

$$4{,}8747\ \mathrm{g} = \frac{4{,}8747 \cdot 4{,}71 \cdot 1{,}1649}{999{,}6 \cdot 999{,}7}\ \mathrm{mg\ Radium}$$

$$= 9960\ \mathrm{Volt\ pro\ Std.}$$

$$1\ \mathrm{mg\ Uran} = \frac{124{,}4 \cdot 4{,}8747 \cdot 4{,}71 \cdot 1{,}1649}{999{,}6 \cdot 999{,}7 \cdot 9960}\ \mathrm{mg\ Radium}.$$

$$1\ \mathrm{mg\ Uran} = 3{,}34 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{mg\ Radium}.$$

Zusammenstellung der Resultate.

			Verhältnis Radium : Uran
Lösung *B*,	Versuch	I	$3{,}327 \cdot 10^{-7}$
„ *B*,	„	II	$3{,}339 \cdot 10^{-7}$
„ *B*,	„	III	$3{,}326 \cdot 10^{-7}$
„ *C*,	„	I	$3{,}315 \cdot 10^{-7}$
„ *C*,	„	II	$3{,}316 \cdot 10^{-7}$
„ *D*,	„	I	$3{,}331 \cdot 10^{-7}$
„ *D*,	„	II	$3{,}340 \cdot 10^{-7}$

Als Durchschnitt aus diesen Beobachtungen ergibt sich das Verhältnis

$$\frac{\text{Radium}}{\text{Uran}} = 3{,}328 \cdot 10^{-7}.$$

Dabei beträgt die größte Abweichung vom Mittel $+0{,}012$ bzw. $-0{,}013$, also weniger als 0,4 Proz.

Von der British Radium Corporation wird eine Standardlösung in den Handel gebracht, die angeblich von Sir William Ramsay aus einem zur Atomgewichtsbestimmung des Radiums benutzten Radiumbromidpräparat hergestellt wurde. Sie sollte in 50 ccm $5 \cdot 10^{-5}$ mg Radiumelement enthalten.

Es war nun interessant, diese Lösung mit den von uns benutzten Standardlösungen zu vergleichen.

Zu diesem Zweck wurden folgende Versuche gemacht:

Versuch I.

10,07 ccm gaben

			Gleichgewichtswert
a)	nach 24 Std.	584,7 Volt pro Std.	3550 Volt pro Std.
b)	„ 47 „	1050 „ „ „	3534 „ „ „
c)	„ $47\frac{1}{2}$ „	1064 „ „ „	3550 „ „ „

Durchschnitt: 3545 Volt pro Std.

$$\frac{0{,}0005 \cdot 10{,}07}{50} \text{ mg Radium} = 3545 \text{ Volt.}$$

$$1 \text{ mg Radium} = 352 \cdot 10^{6} \text{ Volt.}$$

Versuch II.

10,07 ccm gaben

			Gleichgewichtswert
a)	nach 23 Std.	561 Volt pro Std.	3542 Volt pro Std.
b)	„ 49 „	1090 „ „ „	3545 „ „ „

Durchschnitt: 3543 Volt pro Std.

$$\frac{0.0005 \cdot 10{,}07}{50} \text{ mg Radium} = 3543 \text{ Volt pro Std.}$$

$$1 \text{ mg Radium} = 352 \cdot 10^6 \text{ Volt pro Std.}$$

Aus dem oben angegebenen Durchschnittswert für das Verhältnis Radium : Uran berechnet sich leicht der Abfall für

$$1 \text{ mg Radium} = 3{,}74 \cdot 10^6 \text{ Volt pro Std.}$$ [1]).

Dieser Wert ist um 6 Proz. höher als der für die englische Standardlösung gefundene. An der Exaktheit der Herstellung dieser Lösung soll nicht gezweifelt werden; die gefundenen Differenzen sind wohl folgendermaßen zu erklären: eine Untersuchnng der Lösung zeigte, daß sie zwar stark sauer reagierte, aber keinen Zusatz von Bariumchlorid enthält. Es haben also wahrscheinlich Reaktionen der Lösung mit der Glassubstanz des Fläschchens, in dem sie aufbewahrt wurde, stattgefunden, so daß ihr auf diese Weise ein Teil des Radiums entzogen wurde.

Der von uns gefundene Gleichgewichtswert für das Verhältnis von Radium zu Uran ist nur insoweit zuverlässig, als es der internationale Radiumstandard ist. Auf die Zweifel, die in Hinsicht auf diesen noch bestehen, hat der eine von uns an anderer Stelle [2]) hingewiesen.

Zur Durchführung unserer Untersuchungen bewilligte uns die Kgl. Akademie der Wissensch. den Betrag von 800 M. Die Allgemeine Radium-A.-G. überließ uns längere Zeit leihweise das oben erwähnte Radiumpräparat von 5 mg. Wertvolle Mineralien wurden uns von den Herren Giesel, Dr. Goldschmidt-Christiania, der Firma Kuhnheim & Co., Herrn R. J. Meyer und Sir William Ramsay zur Verfügung gestellt. Wir wollen nicht verfehlen, für diese vielfache Förderung unserer Arbeiten auch an dieser Stelle unseren Dank abzustatten.

Zusammenfassung.

In einer Reihe von Pecherzen verschiedenster Herkunft wurde der Urangehalt gewichtsanalytisch, der Gehalt an Radium einerseits durch Emanationsbestimmungen, andrerseits durch vergleichende γ-Strahlenmessungen bestimmt. Das Verhältnis von Radium zu Uran erwies sich in allen untersuchten Fällen innerhalb der Grenzen der Beobachtungs-

1) Diese Angaben beziehen sich natürlich alle auf ein und denselben, während des ganzen Verlaufs der Untersuchung von uns benutzten Meßapparat.

2) Phys. Zeitschr. **13**, 732, 1912.

fehler konstant; die größten Abweichungen vom Mittel betrugen nicht mehr als 0,4 Proz.

Die absolute Größe dieses Verhältnisses wurde durch Vergleich mit mehreren Radiumlösungen festgestellt, die aus einem auf den internationalen Standard bezogenen Radiumchloridpräparat hergestellt worden waren. Nach diesen Messungen beträgt die Größe des Verhältnisses Radium : Uran $3{,}328 \cdot 10^{-7}$.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingegangen 26. März 1913.)

Berichte.

Die Radioaktivität des Kaliums und Rubidiums.

Von **J. Elster** und **H. Geitel.**

I. Die Grundtatsachen.

Die in den ersten Jahren nach der Entdeckung der Radioaktivität von verschiedenen Seiten ausgesprochene Ansicht, daß diese Eigenschaft nicht auf die eigentlichen Radioelemente beschränkt sei, sondern in gewissem Grade aller Materie zukomme, hat sich zwar nicht bestätigen lassen, ist aber insofern von Wert gewesen, als sie systematische Untersuchungen veranlaßt hat, die die Radioaktivität an anderen Elementen als denen der Uran- und Thorfamilie aufzuzeigen suchten.

Eine Frucht dieser Arbeiten ist die Entdeckung der den Kalium- und Rubidiumverbindungen eigentümlichen Strahlung durch Norman Campbell und Alexander Wood [1]). Die Erscheinung zeigt in der Tat große Analogien mit der Strahlung der eigentlichen Radioelemente, so daß ihre Bezeichnung als „Radioaktivität" zulässig erscheint, wobei natürlich nicht ausgeschlossen bleibt, daß der Fortschritt unserer Kenntnis vielleicht zu einer grundsätzlich verschiedenen Auffassung der beiden Arten von Strahlungen führen wird.

Da die Grundtatsache erst im Jahre 1906 aufgefunden wurde, so ist es selbstverständlich, daß auf ihre Erforschung all die Hilfsmittel

und Erfahrungen angewendet sind, die man an den eigentlichen Radioelementen gesammelt hatte. Daher ist der Gang der Untersuchung von vornherein auf ganz bestimmte Ziele gerichtet gewesen und läßt aufs deutlichste sowohl die Übereinstimmung der neuen Erscheinung mit der gewöhnlichen Radioaktivität, wie auch ihr Sonderverhalten hervortreten.

Der Grundversuch besteht darin, daß man in eine mit Luft normaler Dichtigkeit gefüllte Ionisierungskammer, die mit den bekannten Einrichtungen zur Herstellung des Sättigungsstromes und zu seiner Messung ausgerüstet ist, einige Gramme einer beliebigen Kalium- oder Rubidiumverbindung einführt. Je nach der Größe der freien Oberfläche und bis zu einer gewissen Grenze auch der Schichtdicke der Substanz beobachtet man eine mehr oder weniger deutliche Vermehrung des Sättigungsstromes, ohne daß seine Intensität sehr erheblich über diejenige Größenordnung hinausgeht, die der normalen Ionisierung der Luft durch die überall verbreiteten Ionisatoren entspricht. Bei großer Oberfläche der Substanz und geräumiger Ionisierungskammer kann man etwa das 4—8fache des letzteren Betrages erreichen. Zu Campbells Versuchen diente ein Kasten von $40 \times 40 \times 22$ cm.

Um das Eintragen des Salzes in die Kammer und den damit verbundenen Luftwechsel zu vermeiden, kann man nach Campbell ihre Bodenfläche aus weitmaschigem Drahtnetz herstellen, das mit Stanniol, Aluminiumfolie oder Papier bekleidet wird und unter diese die zu untersuchende Substanz in flacher Schale ausgebreitet bringen[2]). Bei Kaliumsalzen findet man die ionisierende Wirkung auch durch diese Scheidewände hindurch noch deutlich nachweisbar, während bei den Rubidiumverbindungen die eingeschaltete Masse die einer einfachen Schicht Seidenpapiers nicht wesentlich übersteigen darf. Die Verbindungen anderer Elemente, auch die des nahe verwandten Cäsiums, sowie die des Natriums und Lithiums zeigen keinerlei entsprechende Wirkung.

Hiernach geben die Kalium- und Rubidiumverbindungen eine Strahlung aus, der ein gewisses Durchdringungsvermögen zukommt, es war zu erwarten, daß sie auch einen photographischen Eindruck bei genügend langer Wirkungsdauer hervorrufen würden. Der Versuch hat diese Voraussicht bestätigt. Kalium- und Rubidiumsalze, durch dünnste Aluminiumfolie von einer empfindlichen Bromsilbergelatineplatte geschieden, verändern diese nach mindestens 30tägiger Einwirkung derart, daß beim Entwickeln eine deutliche Schwärzung hervortritt[2, 5, 11, 12, 17, 19]).

Die spezielle Untersuchung der so zweifellos festgestellten Strahlung der beiden Gruppen von Alkalimetallverbindungen hat sich nun nach zwei Hauptrichtungen gewandt.

Zunächst handelte es sich um die Frage, ob diese Strahlung eine spezifische Eigenschaft der beiden Elemente Kalium und Rubidium ist, oder ob sie von einer beigemengten radioaktiven Substanz herrührt, die entweder zu den bekannten Gliedern der Uran- oder Thorreihe gehören könnte oder aber einem neuen Elemente, vielleicht einem Umwandlungsprodukte der Alkalimetalle selbst zuzuschreiben wäre. Die Erfahrungen an den Uran- und Thorverbindungen ließen es möglich erscheinen, daß auch hier die Abscheidung eines kräftiger radioaktiven Begleiters durch chemische Hilfsmittel glücken würde.

Andererseits versprach das genaue Studium der physikalischen Beschaffenheit der Strahlen Auskunft über die Natur ihres Erregers.

II. Die Frage der Abtrennbarkeit der Kalium- und Rubidiumaktivität und der Existenz von Umwandlungsprodukten.

Die erste Reihe von Untersuchungen hat sich begreiflicherweise den leicht in beliebigen Mengen erhältlichen Kaliumverbindungen zugewandt.

Wenn die Strahlung des Kaliums eine Atomeigenschaft dieses Elements ist, so müssen gleiche Mengen derselben Kaliumverbindung, gleichgültig welcher Herkunft sie sind, in ihrem Strahlungsvermögen übereinstimmen. Da ferner schon ein roher Versuch vermittelst eines aufgelegten Stanniolblatts ein starkes Durchdringungsvermögen der Strahlen zeigte, so war zu erwarten, daß Verbindungen des Kaliums mit anderen, inaktiven Elementen bei gleichen Gewichtsmengen eine Strahlung liefern würden, die in erster Annäherung dem Kaliumgehalt proportional sein und nur wenig durch die absorbierende Wirkung der angewandten Substanz selbst beeinflußt werden würde.

Von Campbell und Wood ist diese Fundamentaleigenschaft der Kaliumverbindungen schon in ihrer ersten Abhandlung hervorgehoben und später von verschiedenen Seiten bestätigt. Zweifel, die von J. C. Mc Lennan und W. T. Kennedy[6]) auf Grund entgegengesetzter Erfahrungen zuerst dagegen geäußert waren, sind gegenstandslos geworden, nachdem sich bei ihrer eigenen Nachprüfung herausgestellt hat, daß die von ihnen benutzten Salze, so wie sie im Handel erhältlich waren, z. T. nicht aus Verbindungen des Kaliums, sondern aus den entsprechenden des Natriums bestanden[7]). Besonders das paradoxe Verhalten einiger Proben von angeblich reinem Kaliumcyanid, deren Aktivität nicht größer als die von Natriumverbindungen, also unmeßbar

klein war, dürfte dadurch vollständig aufgeklärt sein, daß sie eben der Hauptmasse nach aus Natriumcyanid bestanden.

Die Erwägung, daß alle im Handel erhältlichen Kalipräparate aus den deutschen Salzlagerstätten herstammen, und daß sie daher von ihrem Ursprunge her eine konstante Beimengung eines noch unbekannten Radioelementes mitbringen könnten, veranlaßte schon Campbell und Wood, Kaliumsalze von entschieden anderer Herkunft, nämlich aus der Asche englischer Hölzer gewonnene, zu untersuchen. Sie unterschieden sich in ihrer Aktivität nicht von denen des Handels, auch die Schwächung ihrer Strahlen durch Stanniolblätter war für beide Arten dieselbe.

Abweichend schien sich eine Probe von Kalifeldspat zu verhalten, die aktiver war, als es ihrem Kaliumgehalt (16,5 Proz.) entsprach. Beim Bedecken mit einer Lage Stanniol wurde die Strahlung fast doppelt so stark vermindert, wie bei Kalisalzen, erst die zweite Schicht Stanniol gab dieselbe Schwächung wie bei diesen. Es ging also von dem Feldspat eine stärker absorbierbare Strahlung aus; da die Lösung des Minerals Radiumemanation entwickelte, so war ersichtlich, woher diese stammte, ein verschiedenes Verhalten des Kaliums im Orthoklas lag also nicht vor. Auch M. Levin und R. Ruer[5]) haben Kaliumverbindungen verschiedenster Provenienz untersucht, z. B. natürliches Perchlorat aus Chile, ferner Asche aus tierischen und Pflanzenstoffen, alle gaben einen Eindruck auf der photographischen Platte*).

Auch durch fraktionierte Kristallisation beliebiger Kalisalze ist es nicht gelungen, weder eine Anreicherung noch eine Abnahme der Strahlung zu erzielen.

Von dem Gedanken ausgehend, daß Konzentrationsunterschiede der etwaigen radioaktiven Beimengung am ersten bei den schwerlöslichen Kalisalzen zu erwarten wären, untersuchten J. Elster und H. Geitel[18]) das Perchlorat und Bitartrat des Handels. Aber auch hier zeigte das aus diesen Salzen hergestellte Chlorid dieselbe Strahlung wie das natürlich vorkommende Chlorkalium. Denselben Mißerfolg hatten fraktio-

*) Anmerkung bei der Korrektur. Herr W. Biltz hatte die Freundlichkeit, uns brieflich mitzuteilen, daß eine soeben abgeschlossene Untersuchung von Kaliumsulfatproben, die aus sehr verschiedenen Mineralien (Carnallit, Hartsalz, Orthoklas, Muscovit, Lepidolith, Leucit) gewonnen waren, keine Unterschiede der Aktivität (gemessen durch die Methode des Sättigungsstromes) gegen das chemisch reine, von Kahlbaum bezogene Sulfat ergeben hat. Die betr. Abhandlung wird demnächst in der Zeitschr. für anorgan. Chemie erscheinen.

nierte Fällungen sehr großer Mengen (mehrerer Zentner) gesättigter Chlorkaliumlaugen mit Kieselfluorwasserstoffsäure, die in dem Kaliwerke bei Vienenburg am Harz durch C. Przibylla vorgenommen wurden. Auch bei der Elektrolyse wäßriger Kalisalzlösungen konnte weder an der Elektrodenplatte, noch — wenn Quecksilber als Kathode verwandt war — an dem vermittelst des erhaltenen Kaliumamalgams hergestellten Chlorkalium ein irgendwie von dem normalen abweichendes Verhalten nachgewiesen werden.

Ebensowenig haben alle die zahlreichen Versuche zu einem positiven Ergebnis geführt, bei denen eine Ausfällung des aktiven Stoffes durch Adsorption an fremdem Material, z. B. an Bariumsulfatniederschlägen, an kolloidem Schwefel, an Knochenkohle erwartet war.

Die Kaliumaktivität hat sich somit als auf chemischem Wege bis jetzt nicht abtrennbar erwiesen. Aber auch die Erhitzung von Kaliumsalzen über den Schmelzpunkt hinaus, bis zu lebhafter Verdampfung, also der Versuch einer Fraktionierung auf Grund einer verschiedenen Flüchtigkeit der darin enthaltenen Substanzen, hat zu keiner Änderung des spezifischen Strahlungsvermögens geführt.

Bekanntlich kommt unter den aktiven Gliedern der Radium-, Thorium- und Aktiniumfamilie auch je ein gasförmiger Körper vor, eine sogenannte Emanation. Es lag nahe, nach analogen Produkten des Kaliums zu suchen, doch ist auch hier der Erfolg negativ gewesen. Campbell und Wood[1]) und E. Henriot[19]) konnten aus Kalisalzlösungen nach dem beim Radium üblichen Verfahren keine Spur von aktiver Emanation erhalten. Eine weitere Probe, die von Elster und Geitel mit einer sehr großen Substanzmenge ausgeführt wurde, gründete sich auf das Verhalten der drei bekannten Emanationen, ein aktives positiv geladenes erstes Zerfallsprodukt zu liefern, das auf negativ geladenen Drähten angesammelt werden kann. Gesetzt, die hypothetische Kaliumemanation verhielte sich ebenso, so müßte es möglich sein, auch bei ihr einen „aktiven Niederschlag" auf Drähten zu erhalten. Es wurde deshalb ein 10 m langer Kupferdraht in einem durch eine Tür absperrbaren Raume des Kalibergwerks zu Vienenburg am Harz, dessen Wände aus anstehendem Carnallit und dessen Boden durch eine mehrere Meter starke Schicht lockerer Carnallitblöcke gebildet war, isoliert der Länge nach ausgespannt und während 24 Stunden auf — 2000 Volt geladen gehalten. Nach Ablauf der Zeit wurde er in eine Ionisierungskammer gebracht und auf seine Aktivität untersucht. Es ergab sich eine sehr schwache Strahlung, die nach der Art ihres Abklingens durch die bekannte Anwesenheit von Radiumemanation

in der atmosphärischen Luft ihre Erklärung findet. Immerhin verdiente der Versuch eine Wiederholung in der Weise, daß die Zeit zwischen dem Einholen des Drahtes und dem Einbringen in die Ionisierungskammer möglichst abgekürzt würde, da die gesuchten Produkte vielleicht kurzlebigster Art sein könnten.

Auf einem ganz anderen Wege war E. Ebler[8, 14]) dazu gelangt, die Existenz einer von einem Alkalimetalle herstammenden Emanation als wahrscheinlich anzunehmen.

Die Mutterlaugen der Solquellen von Dürkheim an der Haardt, dieselben in denen von Bunsen das Rubidium und Cäsium aufgefunden waren, enthalten eine Emanation, die sich, wenn durch Auskochen entfernt, immer von selbst regeneriert. Ihre Halbierungskonstante bestimmte Ebler zu 4,34 Tagen, sie stimmt also nahe mit der des Radiums überein. Aus dem Umstande, daß die Lösung freie Sulfate enthält, glaubte Ebler schließen zu dürfen, daß sie gelöstes Radium nicht enthalten könne. Er vermutete daher, daß ein Alkalimetall von noch höherem Atomgewicht wie das Cäsium, das zugleich radioaktiv sei, diese Emanation entwickelte. Nach Versuchen von Levin*), ist indessen diese Auffassung anfechtbar. Es zeigte sich, daß das Radium in Lösungen auch bei Gegenwart von Calcium- und Strontiumsalzen durch Schwefelsäure und Sulfate nicht völlig ausgefällt wird, erst durch Zusatz eines Bariumsalzes fällt es mit dem Bariumsulfat quantitativ aus. Die nun verbleibende Lösung erweist sich dauernd als emanationsfrei. Es wird abzuwarten sein, zu welchem Ergebnis die weiteren Arbeiten von Ebler führen; eine Begründung der Annahme, daß die uns hier beschäftigende Aktivität des Kaliums und Rubidiums auf Spuren des hypothetischen radioaktiven Alkalimetalls beruhen könne, ist noch nicht daraus zu entnehmen.

Zu diesen Untersuchungen über die chemische Natur der Kaliumaktivität möge noch erwähnt werden, daß auch ein Zusammenhang eines hypothetischen aktiven Begleiters des Kaliums mit den Elementen der Uran-Radiumfamilie, vielleicht als Umwandlungsprodukt des Poloniums, nicht angenommen werden darf. In letzterem Falle müßten alte Poloniumpräparate Spuren von Kaliumaktivität, also eine durchdringende Strahlung zeigen. Elster und Geitel konnten aber an solchem von allen Schwermetallen befreiten Material, das ihnen von Herrn Giesel zur Verfügung gestellt war, kein abnormes Verhalten nachweisen; eine sehr schwache α-Strahlung, die als solche den Kalisalzen fremd ist, fand

*) M. Levin, Phys. Zeitschr. **11**, 322, 1910.

ihre Erklärung in der Gegenwart einer Spur von RaD, aus dem sich RaE und F nachbildeten.

Mit Rubidiumsalzen sind analoge Versuche zur Abtrennung der Aktivität wie beim Kalium noch nicht gemacht. Es ist nach Analogie mit dem Kalium nicht gerade wahrscheinlich, daß hier ein positives Ergebnis erzielt wird. Wie sich im folgenden Abschnitt, in der die physikalische Natur der Alkalimetallstrahlung behandelt wird, herausstellt, ist die Rubidiumstrahlung von der des Kaliums ihrem Wesen nach verschieden. Es wäre daher für das Rubidium — wenn überhaupt — ein eigener radioaktiver Begleiter anzunehmen. Bei der nahen Übereinstimmung in dem chemischen Verhalten des Kaliums und Rubidiums müßten die hypothetischen Begleiter den chemischen Reaktionen der Hauptmetalle so scharf folgen, daß sie bei der Trennung des Kaliums und Rubidiums ebenfalls quantitativ jeder bei den ihm zugeordneten Elemente verbliebe, auch keiner von beiden mit etwa beigemengtem Cäsium zusammenginge. Sehr wahrscheinlich wäre ein solches Verhalten nicht. Allerdings kommen gerade bei Radioelementen merkwürdig übereinstimmende chemische Eigenschaften vor (z. B. Ionium-Thor, Radium D-Blei, Radium—Mesothorium I), es würde daher immerhin nicht überflüssig sein, Kaliumverbindungen nicht irdischer Herkunft, nämlich solche aus meteorischen Gesteinen, auf ihre Aktivität zu prüfen, da in ihnen der hypothetische Begleiter möglicherweise fehlen könnte.

Als auffallend muß hervorgehoben werden, daß am Cäsium keine Aktivität mit Sicherheit nachweisbar ist, da man doch gerade bei dem Alkalimetall vom höchsten Atomgewicht am ersten eine Instabilität des Atomes erwarten könnte.

III. Die Natur der Strahlen.

Schon die erste Mitteilung von Campbell und Wood über die Strahlung des Kaliums enthält einige Angaben über die Absorption der Strahlen in metallischem Zinn (Stanniol).

Bezeichnet J_0 die Strahlungsintensität einer Schicht eines Kalisalzes bei Abwesenheit eines absorbierenden Mittels, J die bei der absorbierenden Schichtdicke x beobachtete, so ist für homogene Strahlen $J = J_0 e^{-\lambda x}$. An Stelle des Absorptionskoeffizienten λ bestimmt man am besten direkt sein Verhältnis zur Dichte ϱ des absorbierenden Materials. Das angewandte Stanniol hatte ein Gewicht von 0,00945 g pro cm². Die Dicke einer einzelnen Schicht ist demnach gleich $\frac{0{,}00945}{\varrho}$

und daher ist $J_1 = J_0 \cdot e^{-\frac{\lambda}{\varrho} 0{,}00945}$, wenn J_1 die Strahlung bezeichnet, die durch ein Stanniolblatt hindurchdringt. Bei homogener Strahlung wäre zu erwarten, daß diese durch ein zweites Stanniolblatt in gleichem Verhältnis geschwächt werden würde, $\frac{\lambda}{\varrho}$ müßte bei weiterem Hinzufügen je einer absorbierenden Schicht unverändert bleiben. Nun ergab sich durch den Versuch für eine Lage Stanniol: $\frac{\lambda}{\varrho} = 27{,}2$; für zwei: $\frac{\lambda}{\varrho} = 20{,}0$; für drei: 12,7; für vier: 10,6, d. h. eine Abnahme des Absorptionskoeffizienten mit der Dicke der durchstrahlten Schicht.[1]) Campbell und Wood schlossen hieraus auf eine Inhomogenität der Kaliumstrahlen. Dasselbe Stanniol wurde zur Messung der Absorption der β-Strahlen des Urans (UrX) verwandt, es ergab sich für diese $\frac{\lambda}{\varrho} = 9{,}5$. Die durchdringendsten der K-Strahlen sind daher den β-Strahlen des UrX nach ihrer Absorbierbarkeit verwandt. Die Sättigungsströme, auf gleiche Gewichtsmengen Uran und Kalium bezogen, stehen etwa im Verhältnis 1000 : 1.

Infolge der Absorption, die die Strahlen des Kaliums in den Salzen selbst erfahren, von denen sie ausgehen, und die wegen der verschiedenen Dichtigkeit nicht für alle Salze dieselbe ist, wird das anfangs angegebene Gesetz, nach dem die Strahlung gleicher Gewichtsmengen einer Kaliumverbindung ihrem Gehalt an Kalium (Element) proportional sein sollte, nur annähernd richtig. Es erhob sich die Frage, ob die beobachteten Abweichungen sich vollständig durch diese Unterschiede in der Absorption der Strahlen erklären lassen, oder ob die Strahlung des Kaliums selbst von der Art seiner chemischen Bindung abhängt. Zuvor wurde noch einmal konstatiert, daß Salze von abweichendem Verhalten identisch übereinstimmende Strahlungen ergeben, sobald aus ihnen ein und dieselbe chemische Verbindung, etwa das Chlorid, hergestellt wurde.

Die Beziehung zwischen der aus einem kaliumhaltigen Material austretenden Strahlung zur Absorption und zum Kaliumgehalt läßt sich nach Campbell[3]) leicht übersehen.

Es sei $dm = \varrho dx$ die Masse einer ebenen Schicht des Materials von der Dicke dx und 1 cm² Oberfläche, A die durch den Sättigungsstrom gemessene Strahlung von 1 g Kalium, wenn alle Strahlung zur Ionisierung der Luft verwandt wird, α der Bruchteil an Kalium,

der in der Masseneinheit der Substanz enthalten ist, so ist der von der betrachteten Schicht nach außen gelangende Anteil der Strahlung

$$dJ = \alpha \cdot A \cdot e^{-\lambda x} dm = \alpha \cdot A \varrho e^{-\lambda x} dx,$$

mithin, wenn die freie Oberfläche σ cm² beträgt:

$$J = \frac{\alpha \cdot A \varrho \cdot \sigma}{\lambda} (1 - e^{-\lambda x}).$$

Bezeichnet J_0 die Strahlung einer unendlich dicken Schicht (praktisch wird dieser Grenzwert schon bei $x = 0,5$ cm für ein Kaliumsalz nahe erreicht), so ist

$$J_0 = \frac{\alpha \cdot A \varrho \sigma}{\lambda},$$

es müßte daher

$$A = \frac{J_0 \lambda}{\varrho \cdot \alpha \cdot \sigma}$$

eine Konstante sein.

Solange σ, die Größe der Oberfläche, wie bei den vorliegenden Versuchen, dieselbe bleibt, müßte $\frac{J_0 \cdot \lambda}{\alpha \cdot \varrho}$ unveränderlich sein.

Am ausgesprochensten zeigen sich Abweichungen von der Proportionalität zwischen Strahlung und Kaliumgehalt bei Lösungen der Salze. Campbell hat daher neben festem Material (Kaliumsulfat) auch Lösungen von Kaliumkarbonat zur Prüfung der Konstanz von $\frac{J_0 \lambda}{\alpha \varrho}$ benutzt. Es wurde ein flacher Trog mit einer gewogenen Menge der Lösung gefüllt und aus der Oberfläche des Troges die Schichtdicke bestimmt, durch Veränderung der Flüssigkeitsmenge konnte diese Schichtdicke ebenfalls abgeändert werden. Bei dem festen Salze wurde diese aus der angewandten Gewichtsmenge, der Dichtigkeit des Salzes und der Oberfläche berechnet. Der Trog mit der zu untersuchenden Lösung oder dem festen Salze stand unterhalb des aus dünner Aluminiumfolie gebildeten Bodens der Ionisierungskammer.

Man erhält nun bei Abänderung der Schichtdicke x eine Reihe von Zahlenwerten des Sättigungsstromes J, die durch die Gleichung:

$$J = J_0 (1 - e^{-\lambda x})$$

zusammenhängen. Durch ein Ausgleichungsverfahren ließen sich die Werte von λ und J_0 bestimmen, die eine Folge von 14—18 unabhängigen Beobachtungen am besten darstellten. Aus ihnen wurde der Zahlenwert des Quotienten $\alpha \varrho$ gebildet, er müßte eine Konstante sein, wenn die Verschiedenheit in der Strahlung des Kaliumsulfats und der

Kaliumkarbonatlösung allein auf ungleicher Absorption der Strahlen beruhte. Es ergab sich für Kaliumsulfat: 3107 ± 68, für die Karbonatlösung: 2766 ± 70, also eine in Anbetracht der Schwierigkeit der Messungen nur kleine Abweichung, die nach Campbell von der Inhomogenität der Strahlen herrühren könnte. Das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varrho}$ fand sich für das feste Sulfat zu 8,23, für die Karbonatlösung zu 9,016.

Danach scheint die Annahme gerechtfertigt, daß das Kalium in seinen verschiedenen chemischen Verbindungen dasselbe Strahlungsvermögen hat. Im Zusammenhange damit möge eingeschaltet werden, daß nach Henriot[15, 19]) auch eine Temperaturerhöhung (bis 140° C) ohne Einfluß ist.

Auch von Henriot[19]) liegen Messungen der Absorption der Kaliumstrahlen vor. Für Kaliumsulfat fand er den Zahlenwert $\frac{\lambda}{\varrho} = 11{,}32$ durch Messung der Strahlung verschiedener Schichtdicken, die Zahlen stimmen so gut untereinander, daß er die Strahlung für praktisch homogen hält.

Dagegen zeigten die Absorptionsversuche an Zinnfolie[19]) wie bei Campbell eine Abnahme des Absorptionskoeffizienten mit der Schichtdicke. Die Erscheinung verlief geradeso, als ob durch die Kaliumstrahlen an dem Zinn eine weichere Sekundärstrahlung ausgelöst würde, es ließ sich eine Formel mit zwei Exponentialgliedern aufstellen, durch die die Absorption im Stanniol gut wiedergegeben wurde.

Daß die weiche Strahlung dem Kalium nicht ursprünglich zugehört, wies Henriot durch Versuche an sehr dünnen Schichten von Kaliumsulfat nach. Ginge nämlich von dem Salze eine weiche Strahlung aus, so müßte diese bei dünnen Schichten im Verhältnis zu der härteren überwiegend hervortreten, es müßte die Schwächung durch ein aufgelegtes Stanniolblatt bedeutender als bei dicken Schichten sein. Der Versuch zeigte, daß diese Erwartung nicht zutraf. Man hat also die Kaliumstrahlung sehr wahrscheinlich als homogen zu betrachten, sie ist fähig, wie die β-Strahlung der bekannten radioaktiven Stoffe, eine Sekundärstrahlung zu erregen. Am Blei konnte diese direkt nachgewiesen werden.

Durch neuere Untersuchungen von A. Brommer*) über die Absorptionskoeffizienten durchdringender Strahlungen gewinnt die Auffassung von Henriot eine starke Stütze, es wurde darin gezeigt, daß die Se-

*) Alois Brommer, Wien. Ber. **121**, Abt. IIa, 1563, 1912.

kundärstrahlen gerade in dem angegebenen Sinne eine scheinbare Änderung des Absorptionskoeffizienten bewirken.

Die Frage, ob die Alkalimetalle eine homogene Strahlung geben oder nicht, ist deshalb von Bedeutung, weil im letzten Falle an das Vorhandensein mehrerer strahlender Elemente (allerdings ohne zwingenden Grund) gedacht werden könnte.

Mit Recht macht Henriot darauf aufmerksam, daß die große Durchdringungsfähigkeit der Kaliumstrahlen auf die Atomenergie als ihren Ursprung hindeutet.

Nach derselben Methode wie an Kaliumsalzen hat Campbell [9]) die Absorption der Rubidiumstrahlen an reinem Rubidiumsulfat durch Änderung der Schichtdicke untersucht. Der Anschluß der beobachteten Intensitäten an eine Formel von der Gestalt $J = J_0 (1 - e^{-\lambda x})$ war hier weniger gut als beim Kaliumsulfat. Das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varrho}$ ergab sich zu $53{,}2 \pm 2{,}1$, d. h. weit größer als beim Kalium, die Rubidiumstrahlen sind also, wie auch schon der eingangs erwähnte rohe Versuch erkennen ließ, viel weniger durchdringend als die des Kaliums. Berechnet man aus denselben Beobachtungen die oben eingeführte Konstante A, die spezifische Strahlung der Masseneinheit des reinen Metalls, so findet man diese für Rubidium siebenmal so groß als die des Kaliums.

Henriot [21]), der ebenfalls die Rubidiumstrahlung untersuchte, fand eine, auch von Campbell bemerkte Schwierigkeit in der Bestimmung des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varrho}$ darin, daß ein deutlicher Einfluß der Schichtdicke auf die Gesamtstrahlung erst bei minimalen Dicken hervortritt; offenbar eine Folge des großen Absorptionskoeffizienten. Er benutzte daher zu seinen Messungen der Absorption nicht das Rubidiumsalz (Chlorid) selbst, sondern Schichten dünnen Zigarettenpapiers. Bezeichnet man mit p das Gewicht der Flächeneinheit der absorbierenden Schicht, J_p die hindurchgelassene Intensität, so läßt sich mit $\log \frac{J_p}{J_0}$ als Funktion von p als eine leidlich gute Gerade darstellen. Immerhin findet sich, wie beim Kalium, eine deutliche Abweichung vom exponentiellen Verlaufe, indem $\frac{\lambda}{\varrho}$ mit wachsender Schichtdicke abnimmt. Empirisch läßt sich der Verlauf durch die Formel $\frac{J_p}{J_0} = 0{,}90 e^{-162 p} + 0{,}10 \cdot e^{-950 p}$ wiedergeben. Man wird auch hier schwerlich eine

von vornherein inhomogene Strahlung vor sich haben, der weichere Anteil ist wahrscheinlich eine Folge von Sekundärstrahlen.

Nach Henriot unterhält eine Schicht Rubidiumsulfat von 914 cm^2 Oberfläche in Luft normaler Dichte einen Sättigungsstrom von $3,64 \cdot 10^{-13}$ Ampère, während die gleich große Schicht Kaliumsulfat $2,74 \cdot 10^{-13}$ Amp. gibt. Der verhältnismäßig geringe Überschuß der Stromstärke für das Rubidium erklärt sich durch die stärkere Absorption seiner (weicheren) Strahlung durch das Sulfat.

Das Verhalten der Alkalimetallstrahlen gegen absorbierende Mittel läßt schon ihre Ähnlichkeit mit den β-Strahlen erkennen, höchstens beim Rubidium könnte man, wegen der starken Absorbierbarkeit an α-Strahlen denken. Doch hat das empfindlichste Reagens auf α-Strahlen, die Szintillation der hexagonalen Zinkblende weder beim Rubidium, noch auch bei Kaliumsalzen eine Spur von α-Strahlung erkennen lassen (E. Henriot und E. H. Büchner)[21, 23].

Von Campbell[2]) ist eine Methode erdacht, die Ablenkung der Kaliumstrahlen durch elektrische Kräfte nachzuweisen. Da sie ein positives Ergebnis lieferte, so würde sie die korpuskulare Natur der Strahlen beweisen, unter einem gewissen Vorbehalt, der sich auf die Schwierigkeit gründet, so kleine Wirkungen mit Sicherheit zu erkennen. Als Ionisierungskammer diente der mit Bleifolie (zur Vermehrung der ionisierenden Wirkung der Sekundärstrahlen) ausgekleidete Kasten von $40 \times 40 \times 22$ cm, die eine, nach unten gewandte, der größeren Seitenflächen bestand, wie obenschon erwähnt, aus Aluminiumfolie, die von einem Messinggitter getragen wurde. Unter dieser Fläche stand eine Art von Rost von 57 vertikal gestellten Zinkplatten von 0,08 cm Dicke und dem Format 40×38 cm; je zwei 0,6 cm voneinander entfernt und sämtlich von zwei Paraffinplatten getragen. Sie waren abwechselnd miteinander metallisch verbunden, und durch Anschluß an eine Influenzmaschine konnte zwischen je zwei benachbarten Platten ein elektrisches Feld erregt werden. Unter diesem Roste befand sich der Glastrog, der das Kaliumsalz enthielt. Das Ganze war in einen Bleikasten eingebaut. Bei den angewandten Dimensionen mußte ein β-Strahl, der normal von unten her in den Plattensatz aus der aktiven Substanz eintrat, durch eine Potentialdifferenz von 8000 Volt sicher in die Platten hineingebogen werden, wenn seine Geschwindigkeit $1,4 \cdot 10^{10}$ cm nicht überschritt.

Bei der großen Entfernung der Kalisalzfläche von der Ionisierungskammer und infolge des Umstandes, daß der Zinkplattensatz auch ohne elektrisches Feld nur die normal austretenden Strahlen in die Ionisierungskammer gelangen ließ, war die Wirkung der Kaliumstrahlung

an sich schon äußerst schwach, sie betrug nicht mehr als $6^1/_4$ Proz. des durch die normale Ionisierung unterhaltenen Sättigungsstromes. Diese kleine Wirkung wurde durch Erregung des elektrischen Feldes zwischen den Zinkplatten im Mittel um etwa 14 Proz. vermindert, wobei die Einzelmessungen erheblich auseinandergingen und nur insofern übereinstimmten, als sie ausnahmslos eine Verminderung des Sättigungsstromes ergaben. Im ganzen lassen sich die Versuche wohl mit Recht dahin deuten, daß die Kaliumstrahlen durch elektrostatische Kräfte abgelenkt werden, zumal bei geringeren Feldstärken die Wirkung im Mittel kleiner ausfiel und ein analoges Verhalten auch bei den β-Strahlen des Urans festgestellt wurde. Doch muß nach Campbell auch die Möglichkeit offen gelassen werden, daß es sich um Ablenkung von Sekundärstrahlen handelte, die durch die Kaliumstrahlen an den Zinkplatten erregt wurden.

Versuche von E. Henriot und G. Vavon [13]) haben die Ablenkung der Kaliumstrahlen durch magnetische Kräfte gezeigt. Die eine Seite einer parallelepipedischen Ionisierungskammer war durch ein Stanniolblatt gebildet, vor diesem Fenster, unterhalb seines unteren Randes wurde das Kaliumsalz auf einer Fläche von 16×15 cm zwischen den Polen eines Elektromagneten ausgebreitet. Ohne Magnetfeld dringen nur wenige von den schräg verlaufenden Strahlen durch das Stanniol in die Ionisierungskammer ein, man beobachtet nur eine sehr geringe Vermehrung des normalen Sättigungsstromes durch die Anwesenheit des Kalisalzes. Wird der Magnet erregt, so tritt eine Erhöhung des Sättigungsstromes bis zu 15 Proz. ein, aber nur dann, wenn das Feld so gerichtet ist, daß negative Elektronen, wenn solche von dem Salz ausgingen, gegen die Stanniolfläche getrieben worden wären. Wird das Salz entfernt, so ist der Sinn des Magnetfeldes ohne Einfluß auf den in der Ionisierungskammer gemessenen Sättigungsstrom.

Die Gesamtheit der Versuche an den Kaliumstrahlen zeigt, daß sie von derselben Natur wie die β-Strahlen der radioaktiven Elemente sind, man wird diesen Schluß, obgleich analoge Ablenkungsversuche noch nicht vorliegen, auch auf die des Rubidiums übertragen dürfen*).

Da α-Strahlung mit den bekannten Mitteln (Szintillation, Nachweis einer bestimmten Reichweite) nicht feststellbar ist, so könnte sie, wenn überhaupt vorhanden, vielleicht mit so kleinen Geschwindigkeiten

*) Anmerkung bei der Korrektur: Wir verdanken Herrn K. Bergwitz die Mitteilung, daß ihm die magnetische Ablenkung der Rubidiumstrahlen inzwischen gelungen ist. Die betr. Abhandlung erscheint gleichzeitig in der Phys. Zeitschr. **14**, 655, 1913.

erfolgen, daß die Strahlen außer durch ihre Wärmewirkung nicht wahrnehmbar wären, indem sie die zur Ionisierung eines Gases notwendige kritische Geschwindigkeit nicht besäßen. Aber auch Wärmewirkungen haben sich nach Büchner[23]) nicht nachweisen lassen; je 2 kg Chlorkalium und Chlornatrium, in Dewarschen Flaschen gegen äußere Temperaturschwankungen geschützt, gaben bei einer Genauigkeitsgrenze der Methode von 0,001° C keine Temperaturdifferenz, die auf eine Wärmeentwicklung in dem Kalisalze hingedeutet hätte.

Eine andere Methode als die der elektrischen und magnetischen Felder, die elektrische Ladung der Kaliumstrahlen nachzuweisen und dadurch ihre Natur als α- oder β-Strahlen festzustellen, beruht auf den freien Ladungen, die ein radioaktiver Körper im höchsten Vakuum infolge seiner Strahlung annimmt. Aber auch hier ist die Kleinheit der Wirkung einer unzweideutigen Entscheidung im Wege. Nach Mc. Lennan[16]) nehmen Chlorkalium, Kaliumsulfat und Kaliumnitrat im Vakuum eine positive Eigenladung an, doch ist diese sehr gering und nur bei äußerster experimenteller Sorgfalt festzustellen. Henriot[22]) stellte einer isolierten Metallplatte im Vakuum Schichten von Kaliumsulfat. Rubidiumsulfat und Cäsiumsulfat gegenüber. Bei positiver Ladung der Platte beobachtet man eine Abnahme, die in willkürlichen Einheiten für *K* 0,65, für *Rb* 3,1, für *Cs* 0,03 beträgt, das Ergebnis für Cäsium ist nicht mehr mit Sicherheit zu verbürgen. Bei negativer Ladung der Platte findet kein meßbarer Verlust statt.

Auf jeden Fall stehen diese Versuche in bestem Einklang mit der Annahme einer β-Strahlung bei Kalium und Rubidium. Bei Rubidiumsulfat ergibt sich ein durch die reine Elektronenstrahlung im Vakuum vermittelter Strom von $0{,}85 \cdot 10^{-18}$ Amp., bei Kaliumsulfat von $0{,}17 \cdot 10^{-18}$ Amp. pro cm^2, die oben angegebenen weit höheren Beträge der Sättigungsströme in Luft erklären sich aus der Ionenbildung durch die β-Strahlen.

Nun geben bekanntlich die reinen Alkalimetalle im Vakuum unter Einfluß des Lichts (auch des unsichtbaren ultraroten) eine sehr kräftige Elektronenstrahlung. Diese Erscheinung kommt nur den Metallen (nicht den Salzen) zu und ist keineswegs auf Rubidium und Kalium beschränkt, hat also mit der Radioaktivität der letzteren Elemente unmittelbar nichts zu tun, ebensowenig, wie die zweifellos beim metallischen Radium vorhandene photoelektrische Empfindlichkeit mit seiner Radioaktivität zusammenhängt. Da es nicht leicht ist, die letzten Spuren von Licht auszuschließen, da vielleicht die der gewöhnlichen Temperatur entsprechende Gleichgewichtsstrahlung schon ausreicht, vereinzelte

Elektronen aus Kalium und Rubidiumflächen abzulösen, so lagert sich bei diesen Metallen über ihre schwache Radioaktivität noch ein photoelektrischer Effekt, der die aus der ersten Quelle stammende Elektronenstrahlung in der Regel weit übertrifft. Durch besondere Vorsichtsmaßregeln, nämlich völlig sichern Lichtabschluß, Anbringung eines gutwirkenden Schutzringes im Innern des Vakuumgefäßes und durch Überkleidung aller Glaswände mit Metallgaze gelang es Henriot[20]) bei metallischem Rubidium und Kalium diesen Dunkeleffekt auf sicher weniger als 10^{-16} Amp. pro cm^2 herabzudrücken, womit zugleich etwa die untere Grenze des Meßbereichs seiner Versuchsmethode erreicht war. Dieser Rest an Elektronenstrahlung dürfte wohl, als vom Licht unabhängig, der spezifischen Radioaktivität der beiden Alkalimetalle zugeschrieben werden können.

Znm Schluß möge noch ein Versuch von Mc. Lennan und Kennedy[7]) erwähnt werden, dem der Gedanke zugrunde lag, es könne die Radioaktivität des Kaliums nur scheinbar sein und auf einer Sekundärstrahlung beruhen, die durch die überall auf der Erde vorhandene durchdringende Strahlung in dem Kaliumatome erregt werde. Da die durchdringende Strahlung im wesentlichen von γ-Strahlen der Elemente der Radiumreihe herrührt, so müßten die Kaliumsalze die Fähigkeit zeigen, solche γ-Strahlen in leichter absorbierbare, also kräftiger ionisierende Strahlen zu verwandeln. In eine zylindrische Ionisierungskammer aus Blei von 60 cm Höhe und 25 cm Durchmesser wurde eine Schicht Kaliumsulfat gebracht, durch deren Strahlung die natürliche Ionisierung der eingeschlossenen Luft sich etwa verdoppelte. Brachte man nun ein Präparat von Radiumbromid in bestimmtem Abstande außen so an, daß dessen γ-Strahlen den Bleizylinder trafen, so verdreißigfachte sich der Sättigungsstrom im Innern. Hierbei war es gleichgültig, ob das Kaliumsalz sich im Apparat befand oder nicht, ja es schien sogar eine kleine Verminderung des Stromes herbeizuführen, d. h. es gab weniger wirksame Sekundärstrahlen als die unbedeckte Bleifläche. Demnach kann die Aktivität der Kalisalze nicht eine Folge der Umwandlung einer von außen aufgenommenen γ-Strahlung sein. Dies Ergebnis ist von Henriot[19]) bestätigt.

Ob der von R. J. Strutt[1]) gefundene verhältnismäßig hohe Gehalt an Helium in den natürlichen Kalisalzen zu der Annahme eines ursächlichen Zusammenhanges mit ihrer Radioaktivität (einer sehr langsamen α-Strahlung) berechtigt, scheint nach den im vorigen aufgeführten negativen Befunden jedenfalls noch zweifelhaft. Immerhin sind die Tatsachen so bemerkenswert, daß wir sie hier mitteilen wollen:

Steinsalz ($NaCl$) . . .	Gehalt an He in 100 g:	0,0233 cbmm.
Sylvin (KCl)		0,55 „
Carnallit ($KMgCl_2 6H_2O$)		0,151 „
Kiserit ($MgSO_4 H_2O$)		0,0179 „

Bekanntlich zeigt auch der Beryll einen abnorm hohen Heliumgehalt, der aus der Menge der jetzt in ihm nachweisbaren Radioelemente nicht erklärt werden kann.

IV. Zusammenfassung.

Die Gesamtergebnisse der Untersuchungen über die Radioaktivität des Kaliums und Rubidiums lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

Die Kalium- und Rubidiumverbindungen senden eine β-Strahlung aus, diese ist für Rubidium weicher als für Kalium. Die letztere steht der β-Strahlung des Uran X am nächsten. Bei den Sulfaten der beiden Metalle würde sie eine Elektronenstrahlung liefern, der ein Strom von der Größenordnung 10^{-18} — 10^{-19} Amp. pro cm^2 der Oberfläche entspräche.

Wahrscheinlich sind die Strahlen in beiden Fällen homogen, da der gegenteilige Befund durch Sekundärstrahlen gefälscht erscheint; doch wäre die Frage einer erneuten Prüfung bedürftig.

An dem Alkalimetall vom höchsten Atomgewicht, dem Cäsium, sowie auch an den beiden andern nächstverwandten Elementen Natrium und Lithium ist keine Radioaktivität nachweisbar.

Die Strahlung ist nicht durch bekannte radioaktive Beimengungen verursacht. Irgendwelche Erscheinungen, die auf die Entstehung von Umwandlungsprodukten (Emanationen und aktive Niederschläge) hindeuten, sind nicht bekannt.

α-Strahlung ist bis jetzt auf keine Weise erkennbar gewesen, der Heliumgehalt der natürlichen Kaliumsalze steht mit diesem negativen Befunde anscheinend in gewissem Widerspruch.

Wenn auch bis jetzt nur eine teilweise Analogie in dem Verhalten der Strahlung des Kaliums und Rubidiums zu der typischen Radioaktivität nachweisbar gewesen ist, so dürfte doch schon allein das Vorhandensein einer durchdringenden β-Strahlung dafür sprechen, daß auch bei den beiden Alkalimetallen Äußerungen der Atomenergie vorliegen.

V. Literatur.

1. Norman R. Campbell and Alexander Wood, The Radioactivity of the Alkalimetals. Proc. Cambr. Philos. Soc. **14**, Pt. 1, 15, 1906.
2. Norman Campbell, The β-Rays from Potassium. Proc. Cambr. Philos. Soc. **14**, Pt. 2, 211, 1907.

3. Norman Campbell, The Radioactivity of Potassium, with special reference to solutions of its salts. Proc. Cambr. Philos. Soc. **14**, Pt. 6, 557, 1908.
4. R. J. Strutt, On Helium in saline minerals and its probable connection with Potassium. Proc. Roy. Soc. A. Vol. **81**, 278, 1908.
5. M. Levin und R. Ruer, Über die Einwirkung von Kaliumsalzen auf die photographische Platte. Phys. Zeitschr. **9**, 248, 1908.
6. J. C. Mc. Lennan, Über die Radioaktivität von Kalium und anderen Alkalimetallen. Phys. Zeitschr. **9**, 510, 1908.
7. J. C. Mc. Lennan and W. T. Kennedy, On the Radioactivity of Potassium and other Alkali Metals. Phil. Mag. (6), **16**, 377, 1908.
8. E. Ebler, Über die Radioaktivität und den Arsengehalt der Dürkheimer Mineralquelle. Zeitschr. für angew. Chemie **21**, 737, 1908.
9. Norman Campbell, The Radioactivity of Rubidium. Proc. Cambr. Phil. Soc. **15**, Pt. 1, 11, 1909.
10. E. Henriot, Sur le rayonnement des sels de potassium. C. R. **148**, 910, 1909.
11. W. W. Strong, Experiments on the radioactivity of erbium, potassium and rubidium compounds. Am. Chem. Journ. **42**, 147, 1909.
12. W. W. Strong, On the possible radioactivity of erbium, potassium and rubidium. Phys. Rev. **29**, 170, 1909.
13. E. Henriot et G. Vavon, Sur la radioactivité des sels de potassium. C. R. **149**, 30, 1909.
14. E. Ebler, Über die Radioaktivität der Mineralquellen. Verh. Deutscher Naturforscher u. Ärzte, Salzburg 1909. Verh. Deutsch. Phys. Ges. **11**, 526, 1909.
15. E. Henriot, Sur les rayons du potassium. C. R. **150**, 1750, 1910.
16. J. C. Mc. Lennan, On the electric charges acquired by insulated potassium salts and other radioactive substances in high vacua. Phys. Rev. **29**, 489, 1909.
17. M. Levin und R. Ruer, Zur Kenntnis der Radioaktivität der gewöhnlichen Materie. Phys. Zeitschr. **10**, 576, 1909.
18. J. Elster und H. Geitel, Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität des Kaliums. Phys. Zeitschr. **11**, 275, 1910.
19. E. Henriot, Sur les rayons émis par les sels des métaux de la famille du potassium. Le Radium **7**, 40 u. 169, 1910.
20. E. Henriot, Sur les rayons des métaux alcalins. C. R. **152**, 851, 1911.
21. E. Henriot, Le rayonnement du rubidium. C. R. **152**, 1384, 1911.
22. E. Henriot, Émission de charges dans le vide. Le Radium **9**, 224, 1912.
23. E. H. Büchner, La radioactivité des composés de rubidium et de potassium. Le Radium **9**, 259, 1912.

(Eingegangen 28. Februar 1913.)

Der gegenwärtige Stand der Bestimmung der Strahlungskonstanten eines schwarzen Körpers.

Von **W. W. Coblentz.**

Mit 5 Figuren.

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung.

In der vorliegenden Übersicht über die Arbeiten, welche die Strahlungskonstanten zum Gegenstand haben, erscheint es wünschenswert, die verschiedenen angewandten Methoden einigermaßen kritisch zu untersuchen, um die Ursachen für die Unstimmigkeiten in den gewonnenen Ergebnissen zu finden. Die letzten paar Jahre sind sehr fruchtbar an Untersuchungen gewesen, bei denen zur Bestimmung der Konstanten σ der Gesamtstrahlung eine Reihe verschiedener Methoden zur Anwendung gelangt ist. Jede Methode hat gewisse Mängel, aber diese sind in manchen Fällen gegenüber den zufälligen Versuchsfehlern zu vernachlässigen. Im allgemeinen liegen indessen die Fehler, die an den Methoden zu rügen sind, darin, daß sie in ihrer Anwendung einseitig sind. Was wir brauchen, ist eine Art Kalorimeter, in dem die aufgenommene Energie mit der zugeführten Energie verglichen werden kann. Das Abbotsche Pyrheliometer mit geeigneten Abänderungen scheint die brauchbarste Methode zu sein; vielleicht auch ein Bolometer, das etwa nach den von Puccianti[1]) angewandten Methoden gestaltet wäre, so daß es auch als innerer Teil eines Thermometers benutzt werden könnte und somit die beiden Methoden vertauscht werden könnten. Angesichts des Umstandes, daß es sich hierbei um Abänderungen älterer Methoden handelt, die in der Entwicklung durch den Verfasser begriffen und noch nicht gründlich auf ihre allgemeine

1) Puccianti, Cim. (6) **4**, 31, 1912.

Verwendbarkeit hin geprüft worden sind, brauche ich mich über sie nicht weiter auszulassen.

Es ist zu bemerken, daß bei vielen Versuchen die strahlenden Körper bei Temperaturen benutzt wurden, die zu niedrig waren, um die Korrektion für die Temperatur (die Strahlung) der Schirme, Diaphragmen usw., sowie für die Verluste durch Luftleitung im Empfänger richtig zu eliminieren. Andererseits haben einige Forscher einen Strahler von hoher Temperatur benutzt und somit diese Schwierigkeiten beseitigt; aber dann war der Empfänger ein träge wirkendes Instrument, das nicht richtig geeicht werden konnte. Auf Grund dieser kritischen Untersuchung der verschiedenen bislang benutzten Methoden ist zu hoffen, daß eine Kombination entwickelt werden dürfte, die in sich die guten Eigenschaften vereinen und dabei die erkannten Mängel auf ein Mindestmaß zurückführen wird, denn wir sind jetzt an einem Punkte angelangt, wo wir dilettantische Methoden beiseite tun müssen, ohne Rücksicht auf unsere Vorurteile in dieser Hinsicht.

II. Bestimmungen der Konstanten der Gesamtstrahlung.

1. Die bolometrische Methode der elektrischen Kompensation.

Kurlbaum[1]) war der Erste, der zur Bestimmung der Konstanten der Gesamtstrahlung eine Methode angewandt hat, die von den der Untersuchung anhaftenden groben Versuchsfehlern frei ist.

Das Prinzip der Methode ist folgendes: Drei Zweige einer Wheatstoneschen Brückenschaltung (Bolometer) bestehen aus dicken Manganindrähten, die durch eine Änderung der durch die Brückenanordnung fließenden Stromstärke nicht beeinflußt werden. Der vierte Zweig besteht aus dünnem Bolometerplatin, dessen Widerstand durch eine Änderung der Stromstärke in der Brücke beeinflußt wird. Man beginnt mit abgeglichener Brücke und setzt den Bolometerzweig der Strahlung von seiten eines schwarzen Körpers von 100° C aus und mißt die Widerstandsänderung (den Galvanometerausschlag). Man schützt den Bolometerzweig gegen Strahlung und verändert den Brückenstrom, bis die Widerstandsänderung im Bolometerzweig gleich der Änderung ist, die man erhielt, als er der Strahlung ausgesetzt war. Mit anderen Worten: Man erhöht die Stärke des Brückenstromes um einen Betrag, der ausreicht, denselben Galvanometerausschlag hervor-

1) Kurlbaum, Wied. Ann. 65, 746, 1898.

zubringen, den die auf den Bolometerstreifen fallende Strahlung hervorgebracht hatte. Da er die Änderung in der Stromstärke des Brückenstromes, den Bolometerwiderstand usw. kannte, war Kurlbaum in der Lage, den Wattverbrauch zu berechnen. Er benutzte zwei ganz verschiedene Flächenbolometer und fand sehr übereinstimmende Werte. Er fand einen Wert von

$$\sigma = 5{,}32 \times 10^{-12}\ \text{Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}.$$

In einer neueren Mitteilung[1]) bringt er eine Korrektion von 2,5 v. H. für Verluste durch Reflexion an den Platinschwarzflächen des Bolometers an. Das ergibt einen Wert von

$$\sigma = 5{,}45 \times 10^{-12}\ \text{Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}.$$

Ich habe kürzlich[2]) das Reflexionsvermögen von Platinschwarz eingehend untersucht und habe gefunden, daß bei Verwendung der schwärzesten Niederschläge, die zu erhalten waren, das Reflexionsvermögen für Wellenlängen von 8 bis 9 μ nahezu 2 v. H. beträgt. Eine Untersuchung von sechs Flächenbolometern (zwölf Zweige oder 24 Flächen von ungefähr 3×4 cm Flächeninhalt), die ich kürzlich auswärts gekauft habe, ergab, daß sie alle mikroskopisch kleine helle Flecken von bloßem Platin hatten, und daß keines von ihnen so schwarz war wie die untersuchten Proben. Hiernach scheint es mir, daß die Korrektion, die Kurlbaum an seiner Arbeit angebracht hat, keineswegs zu groß ist, und daß sich die Korrektion tatsächlich auf 4 bis 5 v. H. belaufen dürfte ($\sigma = 5.6$).

Auf Grund des Umstandes, daß die beiden ganz verschiedenen Flächenbolometer, die Kurlbaum benutzt hat, übereinstimmende Ergebnisse lieferten, glaube ich nicht, daß die Kritik von Paschen[3]) die Unstimmigkeit zwischen den Arbeiten von Kurlbaum einerseits und denen von Féry und anderen Forschern andererseits erklärt, welche mit Instrumenten ausgeführt worden sind, die offenbar träge ansprachen, und deren Eichungsart zweifelhaft war. Die Arbeit, die Westphal[4]) kürzlich nach einer ganz anderen Methode ausgeführt hat, erscheint gänzlich einwandfrei und steht in guter Übereinstimmung mit den Arbeiten von Kurlbaum und denen von Valentiner, die ich sogleich besprechen will.

Es empfiehlt sich, nebenher den Vorschlag von Callendar[5]) zu

1) Kurlbaum, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 576, 1912.

2) Coblentz, Journ. Franklin Institute, Nov. 1912, S. 549; Bull. Bur. Stand. 1913.

3) Paschen, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 788, 1912.

4) Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 987, 1912.

5) Callendar, Proc. Phys. Soc. London **23**, 1, 1910.

erwähnen, der dahin geht, ein Flächenbolometer mit Kompensationszuleitungen zu benutzen, das einigermaßen der bei den verschiedenen von ihm erfundenen Instrumenten angewandten Kompensation analog ist. Diese Kompensation besteht darin, die Wärmeleitung von den Enden der Bolometerstreifen aus zu eliminieren. Ich habe eifrig nach Material zum Bau eines solchen Bolometers Umfrage gehalten und ein derartiges Bolometer zu kaufen gesucht, bin aber nicht imstande gewesen, irgend etwas zu erhalten, und habe daraus geschlossen, daß nach allem, was über die Vorzüge der Anordnung veröffentlicht worden ist, das Instrument, was Erfindung und Konstruktion angeht, sich noch nicht in einem vorgerückten Stadium befindet.

In derselben Arbeit beschreibt Callendar eine sehr geistreiche Anordnung zur Messung der Strahlung in absolutem Maße durch Neutralisierung der Temperatursteigerung im Empfänger, der mit einer Lötstelle eines Thermoelements aus Eisen und Konstantan verbunden ist. Eine ähnliche Lötstelle wird vor der Strahlung geschützt, und das ganze Thermoelement wird durch ein Galvanometer geschlossen. Schickt man einen elektrischen Strom in der richtigen Richtung durch den Empfänger, der der Strahlung ausgesetzt ist, so wird die Erwärmung, die durch die auffallende Strahlung verursacht wird, durch die seitens des Peltiereffekts absorbierte Wärme kompensiert. Man muß den Koeffizienten des Peltiereffekts in Volt kennen und ferner die neutrale Stromstärke und die Stärke des durch das Thermoelement fließenden Stromes. Der schwache Punkt in dieser Kompensationsmethode[1]) beruht anscheinend darauf, daß der abkühlende Peltiereffekt im Thermoelement lokalisiert ist, während der erwärmende Jouleeffekt auf der ganzen Länge der Drähte wirkt. Dadurch entstehen Fehler bei der Bestimmung der neutralen Stromstärke usw.

Valentiner[2]) hat die Arbeit wieder aufgenommen und ganz verschiedene Werte, je nach der Schwärze (der Art) der benutzten Strahler gefunden, welch letztere bis auf 1450° erhitzt wurden. Für den schwärzesten Strahler fand er einen Wert von

$$\sigma = 5.36 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}.$$

Im Laufe des letzten Jahres hat Valentiner[3]) in einer Erwiderung auf die Paschensche Kritik der Bolometermethode eine Korrektion von ungefähr 4 v. H. für verschiedene Ursachen (z. B. 1 v. H. für

1) Coblentz, Bull. Bur. Stand. 9. 7, 1912.
2) Valentiner, Ann. d. Phys. (4) 31, 272, 1910.
3) Valentiner, Ann. d. Phys. (4) 39, 489, 1912.

mangelnde Schwärze des Strahlers) angebracht und erhält so einen Wert von

$$\sigma = 5{,}58 \cdot 10^{-12}\ \text{Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}.$$

Die nachstehende Methode ist im Prinzip keine streng bolometrische, aber sie kann ebensogut hier betrachtet werden, weil ihre Vorzüge im Zusammenhang mit den nach bolometrischen Methoden gewonnenen Ergebnissen den Gegenstand einer ziemlich lebhaften Erörterung gebildet haben. Gerlach[1]) hat im Paschenschen Institut kürzlich die Konstante σ der Gesamtstrahlung mit einer Modifikation des elektrischen Kompensationspyrheliometers von Ångström bestimmt. In dem ursprünglichen Ångströmschen Pyrheliometer[2]) sind zwei dünne, schmale Manganinstreifen enthalten, und an jedem von diesen ist eine Lötstelle eines Thermoelements befestigt; das Thermoelement wird dann durch ein Galvanometer geschlossen. Einer dieser Manganinstreifen wird der Sonnenstrahlung ausgesetzt. Durch den anderen Manganinstreifen schickt man einen elektrischen Strom von solcher Stärke, daß der Manganinstreifen auf dieselbe Temperatur erwärmt wird wie der Streifen, welcher der Sonnenstrahlung ausgesetzt ist. Die Temperaturgleichheit wird angezeigt, wenn kein Strom durch das Galvanometer fließt. Die verschiedenen Instrumente, die geprüft worden sind, zeigen starke Abweichungen (15 bis 30 v. H.) im Werte der Solarkonstanten.

In dem Instrument, wie es von Gerlach benutzt wird, ist nur ein Manganinstreifen vorhanden, der 0,01 mm dick und 2 bis 4 mm breit ist (bei einer Länge von 2,7 bis 3 cm). Auf der Rückseite dieses Manganinstreifens und dicht an ihm befindet sich eine Thermosäule von 45 Elementen, die durch ein Galvanometer geschlossen ist und durch Strahlung von seiten des Manganinstreifens erwärmt wird. Diese Anordnung unterscheidet sich somit von der Ångströmschen, bei der ein einziges Thermoelement durch Leitung von seiten des Manganinstreifens erwärmt wurde. Der Gedanke, der zur Verwendung vieler Lötstellen führte, war der, über den ganzen Streifen zu integrieren und auf diese Weise jede unregelmäßige Erwärmung durch Ungleichmäßigkeiten in der Dicke des Manganinstreifens, der elektrolytisch mit Platinschwarz geschwärzt worden war, zu eliminieren. Dieser Manganinstreifen wurde auf elektrischem Wege auf dieselbe Temperatur erhitzt, die der Streifen erreichte, wenn er der Strahlung seitens eines durch

1) Gerlach, Ann. d. Phys. (4) **38**, 1, 1912.
2) Ångström, Phys. Rev. **1**, 365, 1893; Wied. Ann. **67**, 633, 1899.

Dampf erwärmten schwarzen Körpers ausgesetzt wurde. Wenn man den Widerstand des Streifens und die elektrische Stromstärke kannte, konnte man den Wattverbrauch und somit den Wert der Strahlungskonstanten bestimmen.

Gerlach fand einige Schwierigkeiten, festzustellen, wann er genaue Kompensation erreicht hatte, und er fand, daß die Wärmeleitung von den Enden, an denen der Manganinstreifen die Klemmschrauben berührte, ein wichtiger Faktor war, der eliminiert werden mußte. Dadurch, daß er die Enden des Manganinstreifens abschirmte, fand er, daß der Wert von σ auf einen konstanten Wert stieg, wenn die Schirme 2 mm oder mehr von den Enden des Streifens bedeckten. Das ist natürlich einer der wichtigsten Fehler, die Callendar[1]) bei seinem absoluten Bolometer zu eliminieren versucht. Der Mittelwert, den Gerlach erhielt, ist

$$\sigma = (5{,}803 \pm 0{,}057) \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}.$$

Gerlach hat keine Korrektion für Verluste durch Reflexion (2 v. H.) angebracht. Das hat Paschen[2]) getan, der den Wert

$$\sigma = 5{,}9 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}$$

angibt. In derselben Arbeit versucht Paschen[3]) die Unstimmigkeit zwischen dem Wert von Gerlach und dem von Kurlbaum[4]) durch die Annahme zu erklären, daß die von Kurlbaum benutzten Bolometer eine veränderliche Dicke hatten, die nicht eliminiert wurde und somit einen Fehler von 18 v. H. verursachte. In einer späteren Erwiderung an Kurlbaum reduziert Paschen seine ursprüngliche Schätzung von 18 v. H. auf 9 v. H. Kurlbaum[5]) gelangt indessen in zwei Erwiderungen auf die Kritik von Paschen zu dem Schlusse, daß ein Fehler von solcher Größe in seiner Arbeit auf Grund der Paschenschen Annahmen nicht möglich ist, und daß man die Ursache der Abweichung anderswo suchen muß. Die Diskussion, die hierdurch entfacht wurde, scheint außer allem Verhältnis zu dem relativen Wert der Arbeit zu stehen. In der vorliegenden Mitteilung wird man durchweg bemerken, daß nicht zwei Methoden übereinstimmende Ergebnisse liefern. Welcher psychologische Zustand nun gerade diese Forscher in Schrecken versetzt und in Harnisch geraten läßt, so daß sie schleunigst ihre Arbeit modifizieren, wenn andere nicht mit ihnen übereinstimmen, ist natürlich

1) Callendar, a. a. O.
2) Paschen, Ann. d. Phys. (4) 38, 30, 1912.
3) Paschen, Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 788, 1912.
4) Kurlbaum, Wied. Ann. 65, 746, 1898.
5) Kurlbaum, Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 576, 792, 1912.

für einen Fremden schwer zu verstehen. Beispielsweise rief die erwähnte Arbeit von Gerlach eine Kritik von Valentiner[1]) hervor. In dieser weist Valentiner mehrere Fehler in den Versuchen von Gerlach nach; er geht dann weiter und modifiziert seinen Wert[2]) durch Hinzufügen einer Korrektion von ungefähr 4 v. H.; damit gelangen dann seine Angaben in enge Übereinstimmung mit denen von Shakespear und von Westphal. Diese Korrektionen hätten zur Zeit der Veröffentlichung der Arbeit angebracht werden sollen. Dasselbe unbehagliche Gefühl beobachtet man bei Bauer und Moulin[3]), die schlankweg eine Korrektion von rund 12 v. H. anbrachten und so ihre Ergebnisse mit denen von Kurlbaum in Einklang brachten. Mir scheint, sie haben ihre Ergebnisse überreichlich korrigiert, und mit einer kleineren Korrektion wären sie vielleicht näher an ihren wahren Wert herangekommen.

Die Methode von Gerlach stellt ein gänzliches Abgehen von dem gewöhnlichen Verfahren mit derartigen Empfängern dar, insofern, als die Fläche klein ist, so daß die Fehler durch Leitung von den Enden sowie die Schwierigkeit bei der Bestimmung des Flächeninhalts der exponierten Fläche viel größer sind als bei Verwendung eines Bolometers mit großer Oberfläche. Wie bei allen Methoden, stimmen die einzelnen Messungen von Gerlach untereinander überein; aber es bestehen offenbar irgendwo in den verschiedenen Methoden ernste systematische Fehler, die eine so ausgesprochene Unstimmigkeit zwischen den gewonnenen Ergebnissen verursachen.

Puccianti[4]) ist daran gegangen, die Konstante σ nach einer Methode zu bestimmen, die genau das Gegenteil des üblichen Verfahrens ist, und wegen der geringen Größe des dabei in Frage kommenden Austausches strahlender Energie gegenüber dem Energietransport durch Wärmeleitung und durch Konvektion ist dies möglicherweise der schwache Punkt in seinen Methoden.

Puccianti konstruierte ein Bolometer in Gestalt eines schwarzen Körpers, der auf Zimmertemperatur gehalten wird. Dieser schwarze Körper ist in Wirklichkeit der Strahler. Der andere schwarze Körper (der in Wirklichkeit der Empfänger ist) ist nicht, wie es gewöhnlich der Fall ist, auf einer höheren Temperatur, sondern auf der Temperatur

1) Valentiner, Ann. d. Phys. (4) 39, 489. 1912.
2) Valentiner, Ann. d. Phys. (4) 31, 272, 1910.
3) Bauer et Moulin, C. R. 142, 988, 1909; Bull. Séances Soc. Franç. de Phys., 1910, S. 58.
4) Puccianti, Cim. (6) 4, 31, 1912.

von Kohlensäureschnee oder von flüssiger Luft. Puccianti maß die elektrische Energie, die dem erstgenannten schwarzen Körper zugeführt werden mußte, um die Temperatur konstant zu halten und den Energieverlust durch Strahlung an den zweiten schwarzen Körper zu kompensieren. Er konstruierte in sehr geistreicher Weise zwei genau gleiche Bolometerzweige aus schwarzen Körpern, von denen der eine gegen den kalten Empfänger exponiert, der andere gegen ihn geschützt wurde. Jeder dieser Bolometerzweige bestand aus einem Gefäß aus 0,1 mm starkem Kupferblech und hatte die Gestalt eines Kegels und eines Kegelstumpfes, die an den Grundflächen miteinander verbunden sind, wie es B_1 und B_2 in Fig. 1 zeigen. Die Länge betrug 12 cm, der größte innere Durchmesser 4 cm. Die Innenfläche wurde berußt. Die Außenfläche wurde poliert, und auf sie wurden zwei dünne isolierte Drähte aufgewickelt. Einer dieser Drähte bestand aus Eisen und bildete den Bolometerzweig, der andere bestand aus Manganin und wurde als Heizwiderstand benutzt. Die beiden anderen Zweige der Bolometerschaltung wurden aus Widerstandsspulen gebildet, und das ganze Bolometer wurde, wie bei einem gewöhnlichen Bolometer, mit einem Galvanometer und mit einer Sammlerbatterie verbunden. Die beiden empfindlichen Bolometerzweige mit schwarzen Körpern befanden sich in einem entlufteten Gefäß C (Fig. 1), das in einem Wassertrog gehalten wurde.

Der Empfänger war eine in flüssige Luft eintauchende Glaskugel X_1. Die Konstanten K des Instruments wurden aus den Durchmessern der Blenden D_1 und D_2 bestimmt. Puccianti bestimmte den Widerstand R der Manganinheizspule, welche den Bolometerzweig B_2 umgab. Er maß die Spannung E, die zur Kompensation erforderlich war, um zu verhindern, daß die Brückenschaltung aus dem Gleichgewicht geriet, wenn der Zweig B_2 dem auf der Temperatur T_0 befindlichen Empfänger X_1 ausgesetzt wurde. Er nahm an, daß das Wasserbad die Temperatur T des Bolometerzweiges B_2 mit schwarzem Körper angab. Auf Grund dieser Konstanten fand er den Wert

$$\sigma = \frac{E^2}{KR(T^4 - T_0{}^4)}.$$

Er erhielt einen Wert von

$$\sigma = 5{,}96 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}.$$

Die Methode stellt eine geistreiche Abweichung von dem üblichen Verfahren dar. Der Apparat hätte so konstruiert werden sollen, daß beide Bolometerzweige, B_1 und B_2, als Strahler hätten benutzt werden können. Aus den Figuren geht hervor, daß Strahlung von B_2 auf B_1

fallen konnte, und umgekehrt, wodurch Fehler eingeführt werden könnten. Es hätten Versuche angestellt werden können, um festzustellen, ob das Bolometer im Gleichgewicht bliebe, wenn man an beide Zweige, B_1 und B_2, einen Heizstrom anlegen würde, ohne zu gestatten, daß B_2

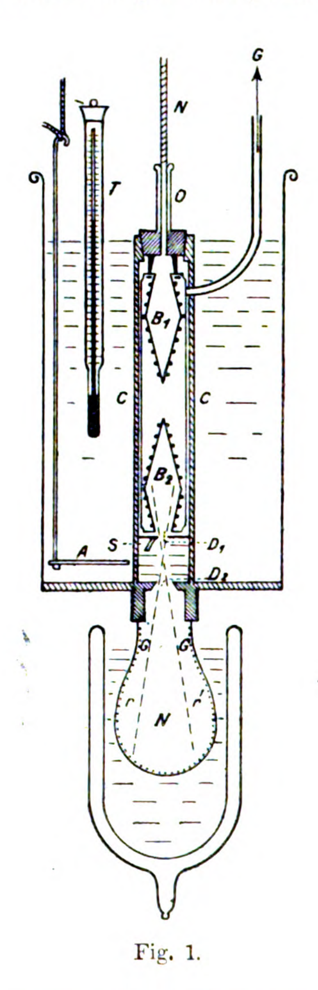


Fig. 1.

auf den Empfänger N zustrahlte. Ferner hätte, um meinen hier oft erwähnten Rat zu wiederholen, auf den ich in meiner früheren Zusammenstellung[1]) Nachdruck gelegt habe, zeitweise in den Strahler B_2

1) Coblentz, dieses Jahrb. 7, 123, 1910.

oder B_1 eine Heizspule eingeschaltet werden sollen, um den Energieverbrauch im Vergleich zu dem Energieverbrauch zu bestimmen, der in den äußeren Heizspulen auf B_1 oder B_2 erforderlich war, um Gleichgewicht aufrecht zu erhalten. Möglicherweise liefert die Heizspule auf der Außenseite des Strahlers B_2 ein Maß für die durch Strahlung gegen den Empfänger N verlorene Energie, aber es sind noch andere Richtungen vorhanden, in denen gleichfalls Energie entweichen kann, so daß die gemessenen Konstanten eine Tendenz nach hohen Werten haben. Somit bin ich bei dem jetzigen Stande der Ergebnisse, so geistreich die Anordnung auch ist, nicht völlig überzeugt, daß alle groben systematischen Fehler beseitigt sind. Hiermit soll indessen die Arbeit nicht verurteilt werden, denn es ist eine nervenaufreibende und undankbare Aufgabe, diese verschiedenen Methoden durchzuprobieren, und Puccianti verdient reiche Anerkennung dafür, daß er die Arbeit in dieser Weise angefaßt hat.

2. Die thermometrische Methode mit schwarzen Empfängern.

Das behagliche Gefühl, daß der Wert von σ richtig festgestellt sei, erhielt den ersten Stoß, als Féry [1]) seine Bestimmung dieser Konstanten veröffentlichte. Féry gab einem Thermoelement die Gestalt eines langen kegelförmigen Metallempfängers, der auf der Innenseite geschwärzt war. Auf die Außenseite des Empfängers wickelte Féry, isoliert vom Empfänger, eine Heizspule von bekanntem Widerstande auf, die ihn in den Stand setzte, die Temperatursteigerung (Galvanometerausschläge) als Funktion des Wattverbrauchs zu bestimmen. Er setzte dann den Empfänger der Strahlung eines von 500^0 bis 1200^0 erhitzten elektrischen Ofens aus und beobachtete die Energieänderung (Galvanometerausschläge).

Das Verfahren zur Eichung des Empfängers, sowie auch andere experimentelle Einzelheiten, sind allgemein als fehlerhaft angesehen worden, und zwar wegen der örtlichen Anordnung der Heizspule usw., und im großen und ganzen kann man den Ergebnissen kaum das Gewicht beimessen, das ihnen allgemein beigelegt wird. Féry erhielt nach dieser Methode einen Wert von

$$\sigma = 6{,}30 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}.$$

Wie genau aber die verschiedenen Einzelheiten, wie die Temperatur der Schirme, die Größe der Blenden usw., bestimmt sind, ist nicht angegeben; es läßt sich daher nicht sagen, worin die Schwierigkeiten liegen.

Féry und Drecq [2]) haben die Arbeit wieder aufgenommen. Dabei

1) Féry, C. R. **148**, 915, 1909.

2) Féry et Drecq, Journ. de phys. (5) **1**, 551, 1911.

war der Empfänger ein Messingkegel von 30^0 Öffnungswinkel, der innerhalb einer großen Messingkugel angeordnet war, aus der eine Glasröhre mit einer Kapillaren von 1 mm Durchmesser herausragte. Die große Messingkugel ward mit Alkohol gefüllt, und das Ganze bildete ein Thermometer, in dem eine Steigung der Säule in der Kapillaren um 1 mm eine Temperaturerhöhung von 0,005 Grad angab. Der Messingkegel war außen von einer Drahtspule umgeben; durch diese wurde ein elektrischer Strom hindurchgeschickt, und es wurde der Wattverbrauch verzeichnet, der dieselbe Temperatur hervorbrachte wie eine Exposition der Kegelöffnung gegen den Strahler. Féry und Drecq fanden einen Mittelwert von

$$\sigma = 6{,}51 \times 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}.$$

Dies ist der höchste Wert, der bisher erhalten worden ist. Die mit dem Instrument gewonnenen relativen Werte zeigen in dem ganzen Temperaturbereich, das sich bis zum Schmelzpunkt des Goldes erstreckt, eine schöne Konstanz. Dasselbe gilt indessen für die Werte, die Valentiner nach der bolometrischen Methode bestimmt hat. Das deutet darauf hin, daß irgendein konstanter Faktor vorhanden ist, der nicht eliminiert worden ist, und der einen hohen oder einen niedrigen Wert herbeiführt. Über die Ursache dieses ungewöhnlich großen Wertes sind verschiedene Vermutungen geäußert worden. Mir scheint es, daß ein Teil der Schwierigkeit in der unsymmetrischen Art und Weise liegt, in der das Instrument gehandhabt wird. Es wird durch eine Heizspule geeicht, die mit dem Alkohol in Berührung steht und diesen durch Leitung und durch die Absorption ausgestrahlter Energie erwärmen kann. Andererseits muß die einfallende Strahlung durch Absorption in dem Kegel umgewandelt werden und erreicht dort den Alkohol hauptsächlich durch Leitung. Wie ich in der vorliegenden Arbeit öfters erwähnt habe, liegt der schwache Punkt darin, daß die Heizspule nicht innerhalb des Empfängers liegt, der so konstruiert sein muß, daß nur wenig oder gar nichts von der seitens der Heizspule ausgestrahlten eintretenden Strahlung durch die Öffnung im Empfänger entweichen kann. Das hätte sich leicht dadurch bewerkstelligen lassen, daß man den Empfänger zu einem doppelkegelförmigen gestaltet hätte, wie ihn Puccianti in seinem in Fig. 1 abgebildeten Bolometer benutzt hat. Die Werte, die Féry sowie Féry und Drecq erhalten haben, sind ohne Zweifel zu hoch, und zwar infolge des Verfahrens, nach welchem die Heizspule angewandt wurde (sowie auch infolge der Verwendung einer Blende aus Kork mit einem zylindrischen Loch statt einer Blende mit Wasserkühlung an der wichtigsten Stelle der

Apparatur). Derselbe Mangel ist, wie wir alsbald sehen werden, auch in der Apparatur von Puccianti zu finden.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung veröffentlichten Féry und Drecq[1]) eine neue Bestimmung von

$$\sigma = 6{,}2 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}.$$

Ihre Bestimmung der diffusen Reflexion von Platinschwarz (Reflexion 18 v. H.) ist nicht viel höher als die nach irgendeiner anderen Versuchsmethode gewonnenen und nicht überzeugend wie die nach anderen Methoden erhaltenen Werte (2 bis 2,5 v. H.).

Wir haben soeben bemerkt, daß die wahrscheinlichste Ursache für den hohen Wert von σ, den Féry und Drecq[2]) gefunden haben, von der fehlerhaften Art herrührt, in der sie die von der Heizspule ausgehende Energie bei der Eichung ihrer Empfänger angewandt haben. Um diesen Fehler zu vermeiden, eichten Bauer und Moulin[3]) ihren Empfänger (es war ein Férysches Pyrometer) durch Einstellung auf einen Platinstreifen, der durch einen elektrischen Strom auf verschiedene Temperaturen erwärmt wurde. Da Wärme von dem Platinstreifen nur durch Strahlung in den Empfänger eintreten konnte, so war es notwendig, den Platinstreifen zu eichen, um die Menge der durch Strahlung von ihm verlorenen Energie und die Menge der durch Leitung und Konvektion von ihm an die umgebende Luft verlorenen Energie zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde der Wattverbrauch beobachtet, wenn der Platinstreifen auf verschiedene Temperaturen geheizt wurde, während er sich in Luft befand, und während er sich in einem entlufteten Gefäße befand. Nachdem Bauer und Moulin das Pyrometer durch Aufzeichnung der Galvanometerausschläge für die verschiedenen durch Strahlung von dem Platinstreifen her aufgenommenen Energiemengen (gemessen durch den Wattverbrauch) geeicht hatten, betrachteten sie das Pyrometer gegen einen auf verschiedene Temperaturen erhitzten schwarzen Körper aus Porzellan und verzeichneten die Galvanometerausschläge, die dann als Wattverbrauch bekannt sind. Der erste Wert, den sie mitteilten, war

$$\sigma = 6{,}0 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}.$$

Da sie nicht die senkrecht von dem Platin ausgesandte Strahlung beobachtet hatten, sondern die unter einem Winkel von 13° gegen die

1) Féry et Drecq, C. R. **155**, 1239, 1912.

2) Féry et Drecq, Journ. de phys. (5) **1**, 551, 1911

3) Bauer et Moulin, C. R. **149**, 988, 1909; Bull. Séances Soc. franç. de Phys. 1910, S. 58.

Normale ausgesandte, so brachten sie[1]) eine Korrektion von 11,5 bis 12,1 v. H. an. Diese ergab einen Wert von

$$\sigma = 5{,}3 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ Grad}^{-4}.$$

Puccianti[2]) bringt eine Bestimmung der Strahlung eines schwarzen Körpers in absolutem Maße, bei der er die Temperaturänderung mit

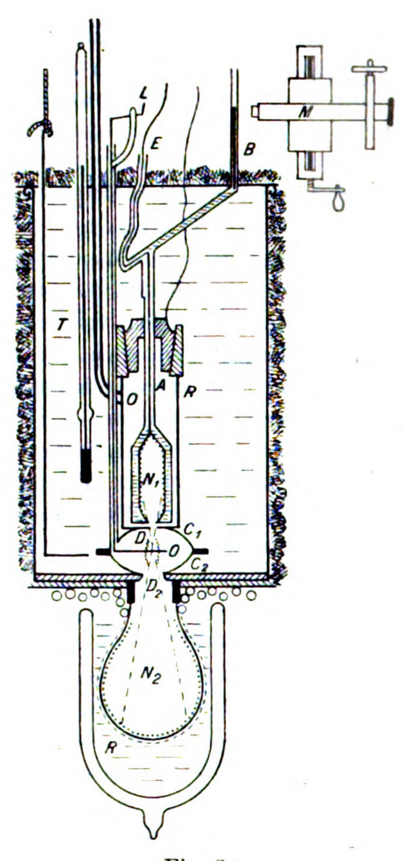


Fig. 2.

Hilfe eines Toluolthermometers mißt, dessen Kugel er zu einem schwarzen Körper, N_1 (Fig. 2), gestaltet. Wie bei seiner anderen Be-

1) Bauer et Moulin, C. R. **150**, 167, 1910.
2) Puccianti, Cim. (6) **4**, 322, 1912.

stimmung[1]) wird die zu messende Strahlung von einem schwarzen Körper auf gewöhnlicher Temperatur an einen schwarzen Körper N_2 als Empfänger (siehe Fig. 2) auf der Temperatur der flüssigen Luft abgegeben.

Die Messung erfolgt durch Kompensation der an N_2 verlorenen Wärme durch Anwendung eines elektrischen Stromes. Zu diesem Zwecke erhält der strahlende schwarze Körper N_1 die Gestalt eines doppelwandigen Gefäßes, das sich in einer Kapillaren B fortsetzt. Der Raum zwischen diesen beiden Wänden ist mit Toluol gefüllt. Der Meniskus dieses Thermometers (denn ein solches ist es in der Tat) wird mit Hilfe eines Okularmikrometers abgelesen. Die Innenfläche des Strahlers N_1 ist geschwärzt, und um die Außenfläche der inneren Wandung ist ein dünner isolierter Manganindraht gewickelt, durch den ein elektrischer Strom hindurchgeschickt wird, um die Wärme zu kompensieren, die verloren geht, wenn N_1 gegen den kalten Empfänger N_2 exponiert wird. Die zur Kompensation erforderliche elektrische Energie wurde dem Werte des Emissionsvermögens eines schwarzen Körpers gleich erachtet.

Da der Apparat seiner Konstruktion nach kein Differentialapparat ist, so mußte die Temperatur des Wasserbades streng konstant gehalten werden, damit sich der Meniskus des Toluols langsam und regelmäßig bewegte. Der Apparat sprach natürlich langsam und träge an; das ist eine gemeinsame Eigenschaft dieser Gattung von Empfängern (Strahlern); es waren daher 4 bis 8 Minuten nötig, um eine Messung zu erhalten.

Auf dieses Instrument sind dieselben kritischen Bemerkungen anwendbar, die ich bei der roheren Thermometerform, wie sie Féry[2]) benutzt hat, erwähnt habe. Die Energie für die Kompensation wird von einer Heizspule geliefert, die mit der Flüssigkeit in Berührung steht (ein guter Gedanke, insofern es sich um die Erwärmung der Flüssigkeit handelt), und die sich auf der entgegengesetzten Seite der Wand des Empfängers befindet, wie die, auf welche die einfallenden Strahlungen auftreffen. Wie ich an anderer Stelle erwähnt habe, ist daher die Anordnung unsymmetrisch und bei den beiden Messungen etwas verschieden. Die Kompensationswärme hätte von einer Spule geliefert werden müssen, die in den Empfänger eingeführt wäre; dabei hätte Vorsorge getroffen werden müssen, daß wenig oder nichts durch

1) Puccianti, Cim. (6) **4**, 31, 1912.
2) Féry, Journ. de Phys. (5) **1**, 551, 1911.

Reflexion und durch direkte Strahlung durch die Öffnung entweichen könnte. Auf diese Weise würde die Bedingung des Wärmeaustausches mit der größten Annäherung erfüllt worden sein. In dem Instrument, so wie es benutzt wurde, scheint die Gelegenheit zum Entweichen von Energie größer zu sein, so daß bei der Kompensation eine Tendenz vorhanden ist, einen Wert zu liefern, der höher ist als der wahre Wert der nicht von Leitung begleiteten Strahlung. Durch Einführung der Heizspule in das Innere des Empfängers und Verwendung eines Strahlers auf hoher Temperatur müßte die Anordnung von Puccianti nach einem Verfahren versucht werden, wie es ähnlich vor kurzem von Keene angewandt worden ist.

Puccianti erachtete die Genauigkeit dieser Methode für ebenso groß wie die des Bolometerapparats; aber die Empfindlichkeit des Thermometerapparats war sehr viel geringer als die des Bolometers. Nichtsdestoweniger scheint er der thermometrischen Methode ungeachtet ihrer geringen Empfindlichkeit den Vorzug zu geben. Es gelang ihm, einen Wert von

$$6{,}00 \cdot 10^{-12} < \sigma < 6{,}3 \cdot 10^{-12}$$

zu bestimmen, und sein Mittelwert ist

$$\sigma = 6{,}15 \cdot 10^{-12}\ \text{Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}.$$

Die neueste Bestimmung der Konstanten σ rührt von Keene[1]) her, der im Institut von Professor Poynting gearbeitet hat. Sein Strahler bestand in einem elektrischen Ofen, der auf 1000° C erhitzt werden konnte. Der Empfänger bestand aus einem hohlen, kugelförmigen, doppelwandigen Thermometergefäß, das mit einer kleinen Öffnung in der Seite versehen war, durch welche die zu messende Strahlung zugelassen werden konnte. Der Raum zwischen den Wänden ist mit Anilin gefüllt, das als Thermometersubstanz diente, und dessen Ausdehnung in einem Kapillarrohr in der üblichen Weise beobachtet wurde. 1 Skalenteil entsprach 0,0005° C (siehe Fig. 3).

Um den Einfluß der Änderung in der Zimmertemperatur auszuschalten, benutzte Keene zwei derartige Thermometer in Differentialanordnung, indem er die Strahlung in eines von ihnen eintreten ließ, so daß die Differentialwirkung ein Maß für die Energiezufuhr abgab. Das Innere des Gefäßes, welches die Strahlung empfing, war zum Zwecke der Eichung mit einer elektrischen Heizspule versehen. Die Arbeit enthält die Berechnung eines genauen Ausdrucks für den Energie-

1) Keene, Proc. Roy. Soc. A. 88, 49, 1913; London Electrician **70**, 541, 1912.

austausch zwischen zwei strahlenden koaxialen kreisrunden Öffnungen; der gewöhnliche Näherungsausdruck, der gilt, wenn der Abstand zwischen

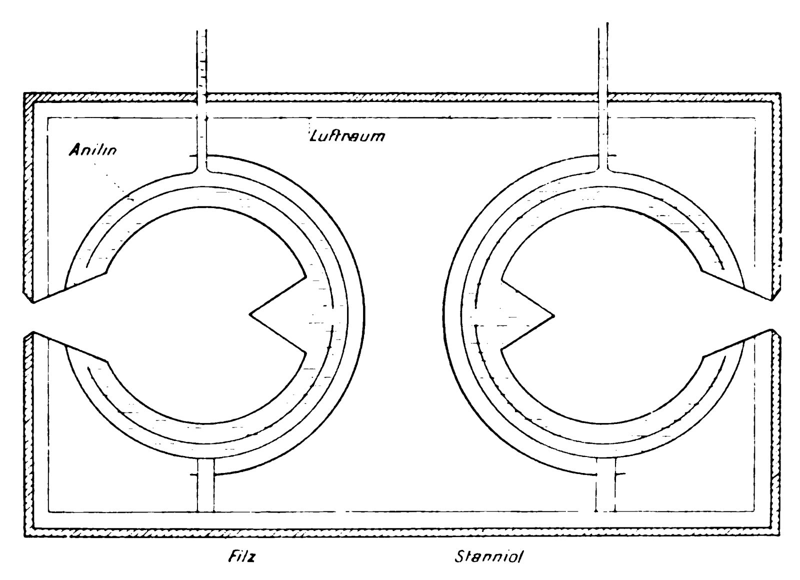


Fig. 3.

den Öffnungen groß ist, ist nämlich im vorliegenden Falle nicht genau genug. Der Wert von Keene für die Strahlungskonstante ist

$$\sigma = 5.89 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}.$$

3. Indirekte Methoden und Substitutionsmethoden.

Shakespear[1]), der im Poyntingschen Institut gearbeitet hat, erhielt die Konstante σ nach einer Methode, die jener von Westphal[2]) einigermaßen ähnlich ist. Sie beruht auf dem Prinzip, daß ein erwärmter Körper in Luft in einer Umgebung von tieferer Temperatur Wärme (*a*) durch Leitung, (*b*) durch Konvektion und (*c*) durch Strahlung verliert. Wenn man die Geschwindigkeit des Verlustes an einem Körper in zwei Fällen beobachtet, deren einziger Unterschied darin besteht, daß das Emissionsvermögen der strahlenden Oberflächen verschieden ist, während die sonstigen Bedingungen dieselben bleiben, so ist es durchaus richtig, anzunehmen, daß die Verluste (*a*) und (*b*)

1) Shakespear, Proc. Roy. Soc. A. 86, 180. 1912.
2) Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 987, 1912.

dieselben sein werden, und daß der Unterschied zwischen den in den beiden Fällen beobachteten Geschwindigkeiten des Verlustes nur auf dem Unterschied in den Verlusten durch Strahlung beruht. Wenn man nun diese beiden verschiedenen Oberflächen auf der Temperatur siedenden Wassers abwechselnd gegen ein Radiomikrometer auf Zimmertemperatur exponiert, so erhält man das Verhältnis zwischen den Beträgen der seitens der beiden Flächen ausgestrahlten Energie.

Bei den Versuchen wurde eine Metallplatte mit einer versilberten Fläche auf elektrischem Wege auf 100 Grad erhitzt, und ihr stand eine andere Platte dicht gegenüber, die mit Ruß geschwärzt war und mit Wasser gekühlt wurde. Zwischen den Platten befand sich Luft unter Atmosphärendruck. Shakespear maß nun den Wattverbrauch, der erforderlich war, um die Platte auf 100^0 zu erhalten (1), wenn die Oberfläche der Platte hoch poliert war, und (2) wenn sie geschwärzt war. Er maß ferner das Verhältnis des Emissionsvermögens der Platte unter diesen beiden Bedingungen und benutzte zu diesem Zwecke ein Radiomikrometer. Hieraus erhielt er einen Wert für σ' in absoluten Einheiten. Er verglich dann das Emissionsvermögen der Rußfläche bei 100^0 mit dem eines schwarzen Körpers auf derselben Temperatur, und zwar mittels eines Radiomikrometers. Aus diesem letzteren Vergleich zusammen mit dem Werte von σ' fand er einen Wert von

$$\sigma = 5{,}67 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}.$$

Aus dieser Beschreibung kann man entnehmen, daß die wesentlichen Teile der Methode von denen der Westphalschen[1]) insofern abweichen, als der Strahler eine flache Metallplatte war, die in Luft statt in einem Vakuum benutzt wurde, und daß der schwarze Körper, mit dem das Emissionsvermögen der Platte gemessen werden mußte, von ihr getrennt war, während in dem Westphalschen Instrument der schwarze Körper in dem Metall selbst (in Gestalt eines Zylinders) enthalten war, von dessen Oberfläche das Emissionsvermögen zu bestimmen war.

Es scheint, als ob bei der Westphalschen Anordnung die Temperaturen leichter reguliert und gemessen werden konnten. Der Apparat, wie ihn Shakespear benutzte, enthält zahlreiche Komplikationen, deren Notwendigkeit nicht ganz auf der Hand liegt, aber die wesentlichen Eigentümlichkeiten habe ich hier geschildert, um dem Leser eine kurze Übersicht über die Art der Handhabung zu geben.

Im Zusammenhange hiermit müssen wir die Untersuchung von

1) Westphal, a. a. O.

Todd[1]) betrachten, der mehrere Jahre früher in demselben Institut über die Wärmeleitfähigkeit von Gasen gearbeitet hat und für die Konstante der Gesamtstrahlung einen Wert erhielt, der einigermaßen niedriger ist als der von Shakespear. Todd benutzte bei seinen Versuchen über die Wärmeleitfähigkeit von Gasen eine Luftschicht, die zwischen zwei parallelen, gut leitenden Platten eingeschlossen war, welche auf verschiedenen Temperaturen gehalten wurden. Die kältere Platte erhält natürlich Wärme durch Strahlung und durch Leitung durch die Luft von der über ihr befindlichen heißeren Platte her. Eine Zufuhr von der umgebenden Luft her wird durch einen isolierenden Ring abgeschnitten, und da die beiden Platten im Vergleich zu ihren linearen Abmessungen nahe beisammen sind, so sind die Konvektionsströme eliminiert. Todd bestimmte die durch Strahlung verlorene Energie, indem er den gegenseitigen Abstand x der beiden Platten veränderte und die zugehörige Änderung der von der oberen zur unteren Platte übergehenden Wärmemenge Q verzeichnete. Trägt man diese Werte von x und Q auf, so bilden sie eine rechtwinklige Hyperbel, und die horizontale Asymptote ergibt den Wert R der Strahlung. Der Energieverbrauch wurde nach einer kalorimetrischen Methode bestimmt. Um die Konstante σ zu bestimmen, brauchte Todd einfach das Verhältnis des Emissionsvermögens der geschwärzten Platte zu jenem eines schwarzen Körpers von derselben Temperatur zu ermitteln, und zu diesem Zwecke benutzte er ein Radiomikrometer. Der Wert dieses Verhältnisses und die in dem Hauptteile seiner Versuche erhaltenen Konstanten gestatteten ihm, die Strahlungskonstante zu berechnen, die er zu

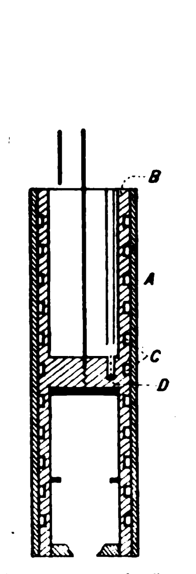
$$\sigma = 5{,}48 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}$$

fand.

Vielleicht die wichtigste und überzeugendste Bestimmung der Stefan-Boltzmannschen Konstanten σ ist erst in allerjüngster Zeit von Westphal[2]) im Institut von Professor Rubens ausgeführt worden. Der Versuch bestand darin, das Emissionsvermögen eines Kupferblocks, wenn er hoch poliert, und wenn er geschwärzt war, mit dem Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers von derselben Temperatur zu vergleichen. Das Neue, was die Methode enthielt, war nun, daß der schwarze Körper im Innern des Zylinders enthalten war, wie es Fig. 4 zeigt. Der Kupferzylinder wurde elektrisch erwärmt, und um die

1) Todd, Proc. Roy. Soc. A. 83, 19, 1909.
2) Westphal, a. a. O.

Energieverluste durch Wärmeleitung seitens der Gase zu verringern, war dieser Kupferzylinder in einer Glasflasche aufgehängt, aus der die Luft bis auf 1 mm Druck ausgepumpt werden konnte. Fig. 5 zeigt diese Aufhängung. Die Außenfläche des Zylinders wurde entweder hoch poliert, um ihr ein niedriges Emissionsvermögen E_2 zu geben, oder mit Lampenruß bestrichen, um ihr ein hohes Emissionsvermögen E_1 zu verleihen. Die Endflächen blieben unverändert. Die Wärmeverluste durch Leitung und durch Konvektion waren daher während des ganzen



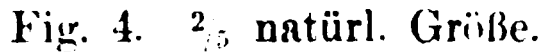


Fig. 4. $^2/_5$ natürl. Größe.

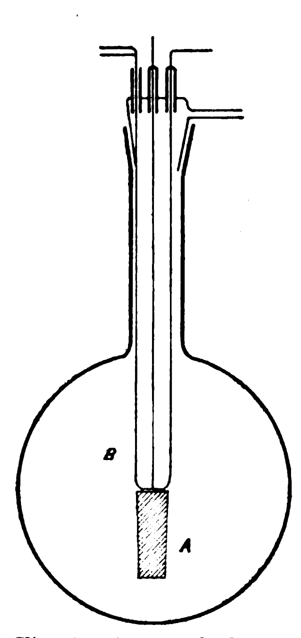


Fig. 5. $^1/_{10}$ natürl. Größe.

Versuchs dieselben, und der Unterschied im Energieverbrauch, wenn die Oberfläche des Zylinders ein hohes, und wenn sie ein niedriges Emissionsvermögen hatte, war ein Maß der durch Strahlung verlorenen Energie. Wenn man daher die Temperatur des Körpers, der das hohe Emissionsvermögen E_1 besitzt, durch elektrische Heizung auf die Temperatur T steigert und die Temperatur der Glasflasche auf T_0 erhält, so ist der Wattverbrauch des Körpers in einem stationären Zustande

$$W_1 = O \sigma E_1 (T^4 - T_0^4) + f(T, T_0).$$

Hier ist O die Oberfläche, σ die zu bestimmende Stefansche Konstante, und $f(T, T_0)$ ist eine unbekannte Funktion der Grenztemperaturen

und gibt den Energieverlust aus dem Körper durch Wärmeleitung seitens des Gases und der Zuleitungsdrähte und durch Strahlung von den Endflächen des Zylinders an. Wenn nun die Zylinderoberfläche poliert wird und somit ein geringes Emissionsvermögen E_2 gibt, und wenn man dann den Körper auf dieselbe Temperatur T bringt, während die übrigen Bedingungen dieselben bleiben, so ist der Energieverlust des Körpers

$$W_2 = O\sigma E_2\,(T^4 - T_0^4) + f\,(T, T_0),$$

mithin

$$W_1 - W_2 = O\,(E_1 - E_2)\,\sigma\,(T^4 - T_0^4),$$

und die gesuchte Konstante ist:

$$\sigma = \frac{W_1 - W_2}{O\,(E_1 - E_2)\,(T^4 - T_0^4)}.$$

Westphal benutzte die Oberfläche des zylindrischen Körpers, während sie hoch poliert war, und ging daran, die Kurve für den Wattverbrauch W_2 des Körpers zwischen den Temperaturen 350° abs. und 425° abs. als Funktion der Temperatur zu ermitteln. Dann wurde der Mantel des Körpers auf ein hohes Emissionsvermögen gebracht, wobei nacheinander verschiedene schwärzende Materialien angewandt wurden, und der Energieverbrauch W_1 bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Bei jeder Temperatur T konnte aus der Kurve der Energieverbrauch des polierten Körpers abgelesen und aus den bekannten Größen E_1 und E_2 die Konstante ermittelt werden.

Die Emissionsvermögen des Mantels und des Innern des Kupferzylinders wurden mit Hilfe einer Thermosäule verglichen. Die zahlreichen Einzelheiten brauche ich nicht zu erörtern. Es mag genügen, wenn ich sage, daß die Arbeit gründlich durchgeführt und nach der Natur der Methode frei von groben systematischen Fehlern zu sein scheint.

Westphal wiederholte die Untersuchung mit einem zweiten Zylinder (Strahlungskörper II), welcher dieselbe Größe hatte wie der Strahlungskörper I, dessen Mantel aber von tiefen Rillen (60 an der Zahl) von 0,18 cm Breite und 0,15 cm Tiefe durchfurcht war. Hierdurch wurde eine größere strahlende Fläche hervorgebracht. Die mit diesem zweiten Strahlungskörper erhaltenen Werte von σ stimmen mit den mit dem Strahlungskörper I gewonnenen überein. Westphals Mittelwert ist:

$$\sigma = 5{.}54 \cdot 10^{-12}\ \text{Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4} \pm 0{.}5\ \text{Proz.}$$

III. Bestimmung der Konstanten der spektralen Strahlung.

1. Die älteren Bestimmungen.

Es erscheint unnötig, die älteren Bestimmungen der Konstanten C im einzelnen zu erörtern. In der vollständigen Veröffentlichung über meine eigenen Ergebnisse werde ich dartun, daß die von Paschen und von Lummer und Pringsheim erhaltenen Werte (die letzteren auch für Wellenlängen korrigiert), wenn man sie nach der Methode der bei späterer Gelegenheit gegebenen Gleichung (1) berechnet, von der Größenordnung

$$C = 14460 \text{ bis } 14500$$

sein würden[1]).

Der Wert von $C = 14580$, den Lummer und Pringsheim[2]) erhielten, und der Wert von $C = 14509$, den Wanner[3]) auf photometrischem Wege aus isochromatischen Kurven erhielt (und der daher ganz unabhängig vom Material des Prismas ist), wurden wegen der benutzten Temperaturskala als zweifelhaft angesehen[4]). Warburg[5]) sieht dagegen den von Holborn und Valentiner[6]) gefundenen Wert als auf ihrer Temperaturskala beruhend an, die höher ist als die Gasskala von Day und Sosman. Andererseits meint Valentiner[7]), daß ihr niedriger Wert auf mangelnder Schwärze des Strahlers beruhe, und bringt eine Korrektion von 1 v. H. (was der wahrscheinliche Fehler ist) an, wodurch er den Wert auf $C = 14350$ erhöht. Wenn, wie es nunmehr den Anschein hat, dieser niedrige Wert von $C = 14200$ auf ihrer Temperaturskala beruht, die einen Schmelzpunkt des Palladiums von 1582^0 und einen Schmelzpunkt des Platins von 1789^0 ergab, die beide etwa 34^0 höher[8]) sind als die heutzutage angenommenen Werte, so würde es von Holborn und Valentiner außerordentlich verdienstvoll sein, ihre Daten für C nach der neuen Temperaturgrundlage nach-

---

1) Lummer und Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **1**, 218, 1899; Paschen, Ann. d. Phys. (4) **4**, 288, 1901.

2) Lummer und Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **3**, 42, 1901.

3) Wanner, Ann. d. Phys. (4) **2**, 141, 1900.

4) Holborn und Valentiner, Ann. d. Phys. (4) **22**, 1, 1907.

5) Warburg und Mitarbeiter, Berl. Ber. 6. Jan. 1913, S. 43.

6) Holborn und Valentiner, a. a. O.

7) Valentiner, Ann. d. Phys. (4) **39**, 489, 1912.

8) Diese konstante Temperaturdifferenz von etwa 30^0 bei diesen beiden Schmelzpunkten scheint mir die Folge eines systematischen Fehlers zu sein, der sich, wie ich bei meiner eigenen Arbeit finde, trotz aller getroffenen Vorsichtsmaßregeln unvermeidlich einschleicht.

zurechnen und so einen Wert zu erhalten, der ihre Beobachtungen mit größerer Annäherung darstellt. Wie die Sache jetzt liegt, erscheint es bedauerlich, daß ihre mühsame experimentelle Arbeit einfach wegen des Mangels in der Temperaturskala, dem leicht abzuhelfen sein müßte, beiseite getan werden soll.

2. Die neueren Bestimmungen.

Daß sich jetzt noch jemand finden sollte, der spektrale Energiekurven (isothermale Energiekurven) bestimmt und Berechnungen anstellt, um zu sehen, ob sie durch die Plancksche Gleichung dargestellt werden, mag einigermaßen verspätet anmuten. Wenn jemand näher auf die Einzelheiten der älteren Untersuchungen eingeht, so erwartet ihn jedoch die Überraschung, zu sehen, wie wenig experimentelle Daten zum Beweise für oder gegen die Formel vorhanden sind. Die Arbeit von Lummer und Pringsheim[1]) in dem Spektralgebiet bis 6 μ wurde beendet, ehe die Plancksche Formel in ihrer vollständigen Gestalt veröffentlicht worden war, und aus ihrer zweiten Arbeit schlossen Lummer und Pringsheim[2]), daß sich im Spektralgebiet von 12 μ bis 18 μ die Wien-Plancksche Gleichung den Beobachtungen nicht anpaßt. Da sie überdies die alten Paschenschen Bestimmungen der Brechungsindizes des Flußspats benutzt haben, die in dem Gebiet von 1 μ bis 2,5 μ um etwa 0,02 μ fehlerhaft zu sein scheinen, so ist ihre Eichung notgedrungen fehlerhaft, so daß viele ihrer Werte von λ_{max} um ungefähr 1 v. H. zu groß sind. Die neueste Arbeit von Paschen[3]) wurde (mit einer neuen Eichkurve und neuen Brechungsindizes für Flußspat) in der Absicht ausgeführt, die Plancksche Formel zu prüfen. Paschen fand dabei, daß seine Beobachtungen sich weder der Wienschen noch der Planckschen Gleichung anpaßten; die Werte auf der langwelligen Seite der Energiekurve fielen nämlich zwischen die beiden theoretischen Kurven. Er fand, daß wenn er (aus Gründen, die er selbst nicht erklären konnte[4]), seine Beobachtungen mit Faktoren multiplizierte, die von 1,02 bei 3,91 μ bis 1,195 bei 8,25 μ usf. variierten, daß dann die beobachteten Energiekurven sich der Planckschen Gleichung anpassen und die Bedingungen der Kongruenz besser erfüllen würden. Wie wir sogleich bemerken werden, mag die eigentümliche

1) Lummer und Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. 1, 215, 1899.
2) Lummer und Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. 2, 163, 1900.
3) Paschen, Ann. d. Phys. (4) 4, 277, 1901.
4) Paschen, a. a. O., S. 295.

Energieverteilung, die Paschen gefunden hat, durch Zerstreuung in dem Prisma verursacht worden sein, das Spaltflächen enthielt.

Ungefähr die einzige sonstige Arbeit, die im Zusammenhang mit der Prüfung der Planckschen Formel erwähnenswert genug ist, ist die Beobachtungsreihe, die Rubens und Kurlbaum[1]) unter Verwendung der Reststrahlen von Quarz, Flußspat und Steinsalz angestellt haben. War daher die Plancksche Formel für die äußerst großen Wellenlängen, und mithin auch für das dazwischen liegende Spektralgebiet, recht gut bewiesen, so blieb offenbar Raum für ausgedehnte Experimentaluntersuchungen zur Bestimmung der genauen Gestalt der normalen spektralen Energiekurven in dem von einem Flußspatprisma durchgelassenen Gebiet. Das war der erste Teil der Arbeit, die ich unternommen habe, und die Hauptschwierigkeit und die Verzögerung in ihrer Beendigung beruhten auf den systematischen Fehlern, die sich auf 0,2 bis 0,3 v. H. belaufen, und die sich trotz aller zu ihrer Beseitigung getroffenen vernunftgemäßen Vorsichtsmaßregeln unvermeidlich in die Arbeit einschleichen. Warburg hat in seiner alsbald zu erwähnenden Arbeit dieser Schwierigkeit nicht Erwähnung getan. Wenn auch die Genauigkeit nicht so groß ist, wie dies bei der Verwendung isochromatischer Kurven möglich ist, schien es doch der Mühe wert, die spektralen Energiekurven unter allerlei Bedingungen unter Benutzung eines Vakuumbolometers oder einer Thermosäule aus Wismut und Silber als Radiometer und eines Flußspatprismas von 60° brechendem Winkel und 34 mm Kantenlänge zu bestimmen. Dieses Prisma ist vollkommen klar und fehlerfrei, und es ist ein beachtenswerter Umstand, daß 75 bis 80 v. H. der mit ihm unter verschiedenen Bedingungen bestimmten Energiekurven sich der Planckschen Gleichung anpassen, während bei Benutzung eines Prismas mit zahllosen Spaltfehlern nur 25 bis 30 v. H. der unter ähnlichen Bedingungen wie die vorgenannten bestimmten Energiekurven sich der Planckschen Gleichung anpassen, und zwar wegen der Verzerrung der Energiekurve (ein Überschuß an Energie) in dem Gebiete von 3,5 bis 4 μ, die einen Wert von $C = 14600$ bis 14700 ergab. Die Rechnungen sind noch unvollständig, aber die ganze Arbeit lehrt übereinstimmend, daß man, um bei Benutzung nahe beieinander liegender und weit auseinander liegender Werte von λ_1 und λ_2 (aus $E_1 = E_2$) einen gleichförmigen Wert von λ_{max} zu erhalten, die Plancksche Gleichung anwenden muß. Aus den isothermalen Energiekurven erhalten wir den Wert von λ_{max} auf Grund der Gleichung (1):

1) Rubens und Kurlbaum, Ann. d. Phys. (4) 4. 649. 1901.

$$\lambda_{max} = \frac{a(\log\lambda_2 - \log\lambda_1)\,\lambda_1\lambda_2}{a_1(\lambda_2 - \lambda_1)\log\varepsilon} - \frac{\lambda_1\lambda_2\left[\log(1 - \varepsilon^{-(C/\lambda_1)T}) - \log(1 - \varepsilon^{-(C/\lambda_2)T}\right]}{a_1(\lambda_2 - \lambda_1)\log\varepsilon}.$$

Man kann λ_{max} auch aus der kurzen Formel, Gleichung (2):

$$\frac{E_\lambda}{E_{max}} = \left(\frac{\lambda_{max}}{\lambda}\right)^5 \frac{142 \cdot 32}{\varepsilon^{4,9651} - 1}$$

ermitteln, wo λ und λ_{max} die den Emissionsvermögen E_λ und E_{max} entsprechenden Wellenlängen im Normalspektrum sind. Hier liegen die Schwierigkeiten in dem Umstande, daß E_λ und E_{max} in eine Absorptionsbande fallen können. Überdies sind, wenn man λ auf der kurzwelligen Seite der Energiekurven wählt, die für ein Flußspatprisma ziemlich steil ist (auch die Dispersionskurve hat einen Inflexionspunkt in der Gegend von 1,5 bis 1,7 μ), ernste Fehler möglich. Aus diesem Grunde habe ich für das Flußspatprisma die längere Formel, Gleichung (1), benutzt. Diese Methode, Gleichung (1), ist nicht so empfindlich, so daß man λ_1 und λ_2 aus der beobachteten Energiekurve nicht sehr genau abzulesen braucht, um die Werte von λ_{max} für Werte von λ_1 und λ_2, die überall auf der ganzen Energiekurve entnommen worden sind, auf mehrere Tausendstel übereinstimmend zu finden. Die Fehler infolge von Absorption in den Spiegeln, dem Prisma (Reflexion) usw. belaufen sich auf nur wenige Tausendstel. Die Hauptfehlerquelle ist die Absorption in der Atmosphäre, besonders durch Wasserdampf, und ich hoffe, daß es möglich sein wird, meine jetzige Arbeit in Zukunft einmal mit einem Verlauf des vollständigen Strahlenganges in einer entlufteten Kammer zu wiederholen. Wenn man C aus isochromatischen Kurven ermitteln will, so lautet die dazu benutzte Gleichung (3):

$$C = \frac{(\log E_2 - \log E_1)\,\lambda T_1 T_2}{\log\varepsilon\,(T_2 - T_1)} - \frac{(\varepsilon^{-(C/\lambda)T_2} - \varepsilon^{-(C/\lambda)T_1})\,\lambda T_1 T_2}{T_2 - T_1}.$$

Es besteht einiger Zweifel hinsichtlich der Temperaturskala und der Temperaturmessungen bei den älteren Bestimmungen aus dem Jahre 1910. Die Beobachtungen aus den Jahren 1911 und 1912 sind die ausgedehntesten und, wie ich annehme, die genauesten. Sie bestehen aus 7 unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Gruppen (94 Kurven), und der Mittelwert der einzelnen Gruppen bewegt sich, je nach der Schwärze des Ofens, der Feuchtigkeit usw., von $C = 14436$ bis $C = 14476$. Eine Schwärzung des Porzellanstrahlers mit Kobaltoxyd hat eine ausgesprochene Wirkung in dem Sinne, die Anzahl der spektralen Energiekurven, die sich der

Planckschen Gleichung anpassen, zu steigern. Der in den Jahren 1911 und 1912 erhaltene Mittelwert (aus 54 Kurven) ist:

$$C = 14456 \pm 4 \text{ und } \lambda_{max} T = 2911 \pm 1.$$

Nach der Beendigung der isothermalen Beobachtungen und der Bestätigung der theoretischen Formel für das Spektralgebiet bis 6 μ habe ich die ganze Apparatur erneuert, in der Hoffnung, eine größere Genauigkeit bei der gegenwärtig in Gang befindlichen Arbeit zu erreichen, die zum Teil bei hohen Temperaturen unter Verwendung eines Vakuumofens und einer größeren Dispersion mit Quarz- und Flußspatprismen vor sich geht und gegenwärtig durch die Schwierigkeit, den elektrischen Teil der Apparatur zusammenzubringen, verzögert wird. Inzwischen ist zu bemerken, daß zwischen den Ergebnissen, die nach der von Warburg benutzten Methode erhalten wurden, und den nach der von mir angewandten Methode gewonnenen eine Unstimmigkeit von 0,5 bis 0,6 v. H. besteht. Diese Unstimmigkeit ist nicht sehr ernstlich in Anbetracht der früheren Unstimmigkeit in den älteren Werten, die sich zwischen 14200 und 14600 bewegten. Ob dieser Unterschied in der Ausführungsart der Versuche begründet liegt, wie wir es bei den Methoden von Kurlbaum, von Puccianti und von Westphal zur Bestimmung der Konstanten σ beobachtet haben, bleibt noch festzustellen. Die Aufgabe, diese Methoden auszuprobieren und diese Unstimmigkeiten auszumerzen, ist undankbar, denn sie erfordert einen Aufwand an Nervenenergie, wie ihn andere ähnlich genaue Meßaufgaben, die heutzutage im Gange sind, nicht verlangen.

Bei der Bestimmung der Wien-Planckschen Strahlungkonstanten C mit Hilfe isochromatischer Kurven scheint die höchste Genauigkeit von Warburg und seinen Mitarbeitern[1]) erreicht worden zu sein. Diese Forscher nehmen die Gültigkeit der Planckschen Gleichung an und beschränken ihre Messungen auf den Teil des Spektrums unterhalb 2,2 μ. Sie benutzten Quarzprismen und wandten die Methode der Isochromaten an, die durchweg als die Methode anerkannt ist, welche eine hohe Genauigkeit bei der Bestimmung der Konstanten C zu erreichen gestattet. Sie beobachteten bei zwei Temperaturen, dem Schmelzpunkt des Goldes, $T_1 = 1337^0$ abs., und einer höheren Temperatur von ungefähr 1400^0 C (1673.4^0 abs.), die radiometrisch aus der Gleichung $T_2 = T_1 \sqrt[5]{E_{m_2}/E_{m_1}} = k \cdot T_1$ ermittelt und um $1,6^0$ niedriger als die mit einem Thermoelement beobachtete gefunden wurde.

1) Warburg, Leithäuser, Hupka und Müller, Berl. Ber. 1913, S. 33.

Bei Bestimmung des Wertes von C aus Isochromaten lagen die einzelnen Werte von C gleichmäßig bei einem Mittelwerte von $C = 14381$. Bei Verwendung von Isothermalkurven bewegten sich die Werte von $C = 14288$ bis $C = 14487$, doch fiel der Mittelwert ganz zufällig sehr nahe an den aus Isochromaten erhaltenen Wert.

Bei Benutzung eines Vakuumofens auf $2238{,}3^0$ abs. fanden die genannten Forscher eine Reihe isochromatischer Kurven, die ziemlich gleichmäßig von $C = 14335$ bei $\lambda = 0{,}6563\ \mu$ auf $C = 14425$ bei $\lambda = 2{,}172\ \mu$ anstiegen, während der Mittelwert $C = 14367$ war. Andererseits fanden sie eine solche Änderung von C mit der Wellenlänge, als sie, bei Anwendung desselben Rechnungssystems wie beim Quarz, ein Flußspatprisma benutzten. Bei Benutzung einer 3 cm starken Quarzschicht fanden sie, daß in dem Gebiete von $2{,}17\ \mu$, in welche ihr $E_{\max}$ für T_1 fällt, nur sehr geringe Absorption bestand. Bei Benutzung einer 13 mm starken Quarzplatte habe ich bei $2{,}2\ \mu$ eine hohe Absorption im Vergleich zu der Absorption in dem voraufgehenden Spektralgebiet gefunden. Dadurch würden die Verhältnisse zwischen E_{m_2} und E_{m_1} beeinflußt werden. Das sind Unstimmigkeiten, die weiterer Untersuchung bedürfen.

Der Umstand, daß die genannten Forscher bei Verwendung eines Flußspatprismas die tatsächlichen Werte von C ungewöhnlich groß fanden, kann die Folge mehrerer Ursachen sein. Solche sind: (1) die geringe Dispersion und die Zerstreuung von Licht; (2) die Inflexion in der Dispersionskurve bei 1,5 bis $1{,}7\ \mu$, die es praktisch unmöglich macht, die genauen Werte der Korrektion für die Spaltbreite zur Reduktion auf das Normalspektrum zu bestimmen, und (3) ganz besonders der Mangel an Genauigkeit bei der Eichung. Bei meinen Untersuchungen benutze ich die neuesten Bestimmungen der Brechungsindizes nach den Beobachtungen von Paschen und korrigiere sie durch Anwendung der passenden Temperaturkoeffizienten auf 20^0 C. Ich finde dann, daß die Bestimmungen von Langley und die von Paschen ausgezeichnet übereinstimmen, wie dies auch der Fall sein muß, da ihre Brechungsindizes für Steinsalz übereinstimmen. Solange wir keine neuen Bestimmungen dieser Brechungsindizes besitzen, scheint dies wohl die beste Kombination zu sein, die wir gegenwärtig erreichen können.

Warburg gibt seine Werte $C = 14374$ (zu $C = 14370 \pm 4$) Mikron · Grad
und

$$\lambda_{\max} \cdot T = 2894 \pm 8$$

an.

Mithin sind die besten Werte dieser Konstanten in runden Zahlen gegenwärtig:

$$C = 14420$$

und

$$\lambda_{\max} \cdot T = 2905.$$

Hierin liegt eine weitere Unstimmigkeit. Während nämlich der Warburgsche Wert $C = 14370 \pm 4$ den Schmelzpunkt des Palladiums bis auf einige wenige Grade auf die mit dem Thermoelement beobachteten Messungen verlegt, würde eben dieser Wert den Schmelzpunkt des Platins auf 1760° bis 1765° C verlegen. Dagegen verlegt mein gegenwärtiger Wert, $C = 14450$, den Schmelzpunkt des Platins auf 1753° bis 1755°, und das stimmt mit dem wahrscheinlichsten Wert nach den hierzulande mit Thermoelementen und mit der optischen Gasskala unter Zugrundelegung von $C = 14500$ gewonnenen Messungen überein. Offenbar ist das letzte Wort in betreff eines zuverlässigen Wertes von C noch nicht gesprochen, und vermutlich wird man wohl unter Zugrundelegung irgendeiner internationalen Skala einen Mittelwert annehmen müssen.

IV. Zusammenfassung.

Beobachter	Jahr	$\sigma \cdot 10^{12}$	Methode
Kurlbaum	1898	5,45	Bolometer
Féry	1909	6,30	Thermometer
Bauer und Moulin	1909	5,30	Thermosäule
Todd	1909	5,48	Kalorimeter und Versuche über Leitung durch Gase.
Valentiner	1910	5,58	Bolometer
Féry und Drecq	1911	6,51	Thermometer
Féry und Drecq	1912	6,2	
Shakespear	1912	5,67	Verhältnis des Emissionsvermögens $\frac{\text{Metall}}{\text{schwarzer Körper}}$.
Gerlach	1912	5,90	Ångströmsches Pyrheliometer
Puccianti	1912	5,96	Bolometer (Strahlung gegen einen Empfänger auf der Temperatur flüssiger Luft).
		6,15	Thermometer
Westphal	1912	5,54	Verhältnis des Emissionsvermögens $\frac{\text{Metall}}{\text{schwarzer Körper}}$.
Keene	1913	5,89	Thermometer

In der vorstehenden Tabelle gebe ich eine Zusammenstellung der verschiedenen Bestimmungen von σ.

Ich habe in dieser (kritischen, aber nicht übelwollenden) Übersicht einen Versuch gemacht, die schwachen Punkte in den verschiedenen Methoden aufzufinden, die zur Bestimmung der Strahlungskonstanten benutzt worden sind, in der Hoffnung, damit einen Anstoß zu erneuten Anstrengungen zur Beseitigung der Unstimmigkeiten in den vorhandenen Werten zu geben. Die derzeitigen Ergebnisse deuten darauf hin, daß alle thermometrischen Methoden zur Bestimmung der Stefan-Boltzmannschen Konstanten σ der Gesamtstrahlung hohe Werte zu liefern streben. Die verschiedenen Methoden liefern einen Wert, der von der Größenordnung

$$\sigma = 5{,}7 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}$$

ist.

Was die Wien-Plancksche Konstante C der spektralen Strahlung angeht, so ist der frühere Spielraum von $C = 14200$ bis $C = 14600$ auf einen Mittelwert von der Größenordnung

$$C = 14400 \text{ bis } 14450 \text{ Mikron} \cdot \text{Grad und } A = 2905 \text{ cm} \cdot \text{Grad}$$

begrenzt worden.

Der Mittelwert der neuesten Arbeiten von Warburg und von mir ist $C = 14415$. In meiner ausführlichen Veröffentlichung werde ich zeigen, daß der Mittelwert der verschiedenen Beobachter

$$C = 14420 \text{ Mikron} \cdot \text{Grad},$$
$$A = 2905 \text{ cm} \cdot \text{Grad}$$

ist. Der Wert $C = 14420$ ist für den Gebrauch bei der optischen Pyrometrie geeignet. Wegen der sehr großen Schwierigkeit, seinen Wert genau zu bestimmen, könnte diese Zahl wohl durch internationale Übereinkunft angenommen werden, die dann, wie das Volt und das Ohm, späterer Berichtigung vorbehalten bliebe.

Washington, D. C., 15. Februar 1913.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 4. März 1913.)

Tautomerie und Desmotropie[1]).

Von **Alfr. Oppé.**

I. Grundbegriffe.

Die chemische Konstitutionsformel soll nicht nur Art und Zahl der chemischen Atome angeben, die eine gegebene Verbindung zusammensetzen, sie soll — und das ist ihre wesentliche Aufgabe — durch die Anordnung, die sie den Atomsymbolen gibt, den chemischen Charakter der Verbindung erkennen lassen. Eine Formel, die ein zutreffendes Bild für das Entstehen und den Zerfall und für alle beobachteten chemischen Reaktionen gibt, ist hinreichend. Werden neue Beobachtungen gemacht, die das Formelbild nicht erklärt, so muß es erweitert oder verändert werden. In dem Maß, wie Zusammenhänge zwischen den chemischen und den physikalischen Eigenschaften der Körper aufgefunden und sichergestellt werden, soll die Formel auch diesen Rechnung tragen.

Hierbei ist die Voraussetzung gemacht, daß die Verbindung ein eindeutiges chemisches Verhalten zeigt. Für sehr viele Verbindungen trifft diese Voraussetzung zu, aber durchaus nicht für alle.

Eine der ersten Beobachtungen, die zur Aufstellung des Isomerie-Begriffs führten — in der Tat die erste —, läßt uns in den Formeln der Knallsäure und der Cyansäure die gleiche Zahl — je eines — der gleichen Atome *C*, *H*, *O* und *N* verschieden anordnen. In der einen Verbindung, der Knallsäure, ordnen wir *O* und *H* zur Hydroxyl-Gruppe und knüpfen diese an das *N*-Atom zur $=N\text{-}O\text{-}H$ (Oximino)-Gruppe. Mit dieser zweiwertigen Gruppe allein verbunden stellen wir das sonst vierwertige *C*-Atom dar. Zu diesem Formelbild führt uns u. a. die Beobachtung, daß die Knallsäure leicht zwei freie Wertigkeiten betätigt, indem z. B. ihre Salze Säuren addieren:

$$C\!:\!N\cdot O\cdot Ag + \mathrm{HCl} = {}^{\mathrm{H}}_{\mathrm{Cl}}\!\!>\!C\!:\!N\cdot O\cdot Ag$$

und daß der so entstandene Körper bzw. die ihm entsprechende Wasserstoff-Verbindung durch Wasseraufnahme in Ameisensäure und Hydroxylamin zerfällt:

1) Die Zitate dieses zusammenfassenden Berichtes geben keinen vollständigen Nachweis der vielfach in Einzelarbeiten verstreuten Literatur. Sie sind aber unter Berücksichtigung aller grundlegenden Arbeiten möglichst vielseitig ausgewählt und dürften leicht weitere Quellen zugänglich machen.

$$\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\!>\!\boldsymbol{C}\!:\!\boldsymbol{N}\!\cdot\!\boldsymbol{O}\!\cdot\!\boldsymbol{H} + 2H_2O = ClH + \begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\!>\!\boldsymbol{C}\!:\!O + H_2\boldsymbol{N}\!\cdot\!\boldsymbol{O}\!\cdot\!\boldsymbol{H}.$$

Die Formel *CNOH* gibt also Rechenschaft vom addierenden („ungesättigten") Charakter der Knallsäure und von der Tatsache, daß beim Zerfall die Oximino-Gruppe auftritt.

Die Cyansäure dagegen ist bei der gleichen Zusammensetzung und Molekulargröße ein im ganzen chemisches Verhalten verschiedener Körper. Die Einwirkung von Wasser bewirkt hier den Zerfall in Kohlendioxyd und Ammoniak:

$$C,\ H,\ O,\ N + H_2O = CO_2 + NH_3.$$

Es tritt mit Stickstoff zusammen nur Wasserstoff aus, während der Sauerstoff der Verbindung am Kohlenstoff bleibt. War also in der Knallsäure Sauerstoff an Stickstoff geknüpft, so hier an Kohlenstoff. Diesem verschiedenen chemischen Verhalten entspricht eine durchgreifende Verschiedenheit auch aller nicht nur chemischen Eigenschaften, eine Verschiedenheit, die sich durch die ganze Reihe der Abkömmlinge hindurchzieht, und die unter den verschiedensten chemischen und physikalischen Einwirkungen erhalten bleibt. Zwischen Knallsäure und Cyansäure besteht also ausgeprägte Isomerie.

Während aber für die Knallsäure keine Beobachtungen vorlagen, die dazu zwangen, ihre Atome anders als eindeutig zur Formel zu ordnen, war das bei der Cyansäure nicht der Fall. Hier mußte man nebeneinander die Bilder

$$O\!:\!C\!:\!NH \text{ und } HO\cdot C\!\vdots\!N$$

aufstellen. Wir kennen Abkömmlinge, von denen die einen nach ihrem chemischen Verhalten als $(O:C:N\cdot R)_3$ formuliert werden, die anderen als $(R\cdot O\cdot C\vdots N)_3$. Zwischen diesen beiden Reihen besteht durchgreifend die Verschiedenheit typischer Isomerie. Gehen wir aber in jeder dieser Reihen auf den Grundkörper zurück, so finden wir nicht zwei Isomere, in denen sich die Verschiedenheit ihrer Abkömmlinge ausprägt, sondern wir treffen auf einen und denselben Stoff, der die chemischen Eigentümlichkeiten beider Reihen in sich vereinigt: die Cyansäure.

Dieses Auftreten einer chemischen Mehrdeutigkeit an Stelle einer erwarteten Isomerie bezeichnet man als **Tautomerie** [1]).

---

1) W. Wislicenus, Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vortr., herausg. v. Ahrens, II, Heft 6 u. 7, 188, 1897; Knorr, Ann. d. Chem. **303**, 133, 1898; **306**, 336 u. 350, 1899.

Die Erscheinung ist durchaus nicht vereinzelt. Von anorganischen Verbindungen betrachtet man als tautomer z. B. die schweflige und die salpetrige Säure im Sinne der Formeln:

$SO(OH)_2$ und $HSO_2(OH)$ (schweflige Säure),
$NO(OH)$ und HNO_2 (salpetrige Säure).

In der Chemie der Kohlenstoff-Verbindungen, in der die Aufgabe der Konstitutions-Erforschung viel weiter gefördert ist, tritt uns eine recht große Zahl tautomerer Verbindungen entgegen. Ganz allgemein finden wir Tautomerie u. a. in folgenden Klassen:

Cyanverbindungen:

z. B. $H \cdot C \vdots N$ und $C : NH$ (Blausäure),
$HO \cdot C \vdots N$ und $O : C : NH$ (Cyansäure).

Säureamide, auch solche zyklischer Anordnung:

z. B. $H_3C \cdot C{\overset{\diagup O}{\underset{\diagdown NH_2}{}}}$ und $H_3C \cdot C{\overset{\diagup OH}{\underset{\diagdown NH}{}}}$ (Azetamid),

[Benzolring mit $C : O$, $C : O$, NH] und [Benzolring mit $C : O$, $C \cdot OH$, N] (Isatin).

Nitro- und Nitroso-Verbindungen:

z. B. $\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>\! C \cdot N{\overset{\diagup O}{\underset{\diagdown O}{}}}$ und $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\! C : N{\overset{\diagup O}{\underset{\diagdown OH}{}}}$ (Nitromethan),

$HO \cdot \langle\;\rangle \cdot N : O$ und $O : \langle\;\rangle : N \cdot OH$ (Nitrosophenol).

Oxy- und Amino-azo-Verbindungen:

z. B. $\langle\;\rangle \cdot N : N \cdot \langle\;\rangle \cdot NH_2$ und $\langle\;\rangle \cdot NH \cdot N : \langle\;\rangle : NH$
(Amino-azobenzol).

Eine sehr wichtige Gruppe unter den tautomeren Verbindungen bilden jene Stoffe, in deren Formelbild wir die Anordnung

$$-\underset{\ddot{}\atop O}{C}-\underset{\dot{}\atop H}{C}<$$

finden. Körper, denen man nach Entstehung und Verhalten die hier ausgedrückte Formel eines Ketons zuschreiben muß, sind identisch mit solchen, die aus gleichwertigen Gründen durch die Formel eines α-ungesättigten Alkohols, eines „Enols“ („En“ = Doppelbindung, „ol“ = Alkohol)

$$-\underset{\overset{\cdot}{OH}}{C}=C<$$

dargestellt werden müssen und umgekehrt.

Tautomer sind ferner γ-Ketonsäuren, z. B.:

$$H_3C\cdot\overset{\overset{O}{\cdot\cdot}}{C}\cdot(CH_2)_2\cdot\overset{\overset{HO}{\cdot}}{C}:O \text{ und } H_3C\cdot\overset{\overset{OH}{\cdot}}{C}\cdot(CH_2)_2\cdot\overset{\overset{O}{\cdot}}{C}:O$$

(Lävulinsäure).

Auch Tautomerie nach mehr als zwei Formeln ist bekannt, z. B. Doppel-Tautomerie bei Pyrazolonen:

$$\begin{array}{ccc} N-N\cdot(C_6H_5) & N-N\cdot(C_6H_5) & H\cdot N-N\cdot(C_6H_5) \\ \| \quad\quad | & \| \quad\quad | & | \quad\quad | \\ H_3C\cdot C \quad C:O & H_3C\cdot C \quad C\cdot OH & H_3C\cdot C \quad C:O \\ \diagdown \; \diagup & \diagdown \; /\!\!/ & \diagdown\!\!\diagdown \; \diagup \\ C & C & C \\ \wedge & \cdot & \cdot \\ H\;H & H & H \end{array}$$

(Phenyl-Methyl-Pyrazolon).

Betrachtet man diese Formeln, so findet man, daß die Verschiedenheit auf der verschiedenen Stellung eines Wasserstoff-Atoms beruht. In den dargestellten Fällen bedeutet das zugleich einen Funktionswechsel dieses Atoms: die tautomeren Formen gehören Klassen ganz verschiedenen chemischen Charakters an. In anderen Fällen steht das Atom an verschiedenen, aber funktionell gleichwertigen Stellen, z. B.:

$$R\cdot C\begin{array}{l} /\!\!/ NX \\ \diagdown N{<}^{H}_{Y} \end{array} \quad \text{und} \quad R\cdot C\begin{array}{l} \diagup N{<}^{X}_{H} \\ \diagdown\!\!\diagdown NY \end{array} \quad \text{(Amidin).}$$

In diesem Fall spricht man von „virtueller“ Tautomerie; die vorher angeführten gehören dann dem Gebiet der „funktionellen“ Tautomerie an [1]).

Das Wort „Tautomerie“ bezeichnet in diesem, übrigens nicht ursprünglichen Gebrauch nur die Erscheinung, ohne etwas über ihren Grund auszusagen.

Man kann das mehrdeutige chemische Verhalten einmal mit der Annahme begründen, daß eine für sich unveränderlich eindeutig konstituierte Verbindung in der Reaktion mit einem andern Stoff umgeordnet wird. Im Reaktionsprodukt sind ihre Elemente dann

1) v. Pechmann, Ber. d. D. chem. Ges. 28, 877, 2362, 1895.

in einem anders aufgebauten Komplex vorhanden. Dieses Verhalten bezeichnet Michael[1]) als **„Merotropie“**. Es gibt wohl keinen Grund gegen die Möglichkeit eines solchen Vorgangs. Es entzieht sich aber dadurch unserer Betrachtung, daß wir seine eigentlichen Kriterien nicht kennen. Hat doch Michael selbst Merotropie dort[2]) angenommen, wo später der experimentelle Beweis für eine andre Begründung erbracht wurde.

Diese andre Begründung liegt in der Annahme, daß in den tautomeren Verbindungen Gemische von Molekülen verschiedener Konstitution vorliegen. Durch hin- und rückläufigen Platzwechsel eines beweglichen Elements und entsprechende Umordnung der Bindungen gehen diese verschieden konstituierten Moleküle wechselseitig in einander über und halten so einen dynamischen Gleichgewichts-Zustand zwischen sich aufrecht. Man führt somit die Tautomerie auf eine Allelotropie zwischen Isomeren zurück, die man **„Desmotropie“**[3, 4]) nennt.

Diese Deutung ist zuerst von Butlerow[5]), dann in allgemeinerer Form von Laar[6]) in seiner „Oszillations-Hypothese“ gegeben worden, und für sie hat Laar das Wort „Tautomerie“ ursprünglich geschaffen. Das Wort hat zwar diesen theoretischen Gehalt verloren. Die Deutung besteht aber für den weitesten Kreis der Erscheinung, nachdem man im Laufe der Zeit immer mehr allelotrope Isomere und die vollkommene Analogie zwischen ihnen und den Tautomeren kennen gelernt hat. Wenn die Laarsche Hypothese oft nicht richtig gewürdigt wurde, so mag daran die falsche Auffassung schuld sein, die man mit dem Begriff der Schwingung verband. Man sah darin ein unendlich schnelles Hin- und Herpendeln zwischen Endlagen, die unter keinen Bedingungen festzuhalten waren. Das nahm nicht nur der Hypothese ein heuristisches Moment, das dem Chemiker wert war, es

---

1) Michael, Ann. d. Chem. **363**, 20, 1908.

2) z. B. bei dem Acetessigester (ebenda, S. 33).

3) Knorr, Ann. d. Chem. **303**, 133, 1898.

4) Die Bezeichnung „Desmotropie“ wurde ursprünglich für Verbindungen eingeführt, deren Isomerie auf dem Platzwechsel von Wasserstoff beruht. Da aber das Wesen der Erscheinung nicht vom spezifischen Charakter eines chemischen Elements abhängt, so muß ihr auch unabhängig davon der Name zukommen. — „Allelotropie“ ist der übergeordnete Begriff; er bezeichnet hin- und rückläufige Umwandlungen jeder Art (z. B. auch Polymerisationen).

5) Butlerow, Ann. d. Chem. **189**, 76, 1876.

6) Laar, Ber. d. D. chem. Ges. **18**. 648, 1885; **19**, 730, 1886.

stand auch im Widerspruch mit Beobachtungen. Hiergegen muß darauf hingewiesen werden, daß Laar in seine Hypothese keine Annahme über die Geschwindigkeit des Vorganges eingeschlossen hat. Eine wertvolle Klärung der theoretischen Ansichten bedeutet deshalb der Hinweis von Dimroth[1]): die Geschwindigkeit des Erreichens und Verlassens der Endlagen, also des Übergangs von einer isomeren Form in die andre, hängt nicht von der Geschwindigkeit der intramolekularen Schwingung ab, sondern davon, wie oft die Schwingung eine gewisse Amplitude überschreitet und damit das schwingende Element der Anziehungs-Sphäre einer anderen Stelle ausliefert.

Für die Umwandlungs-Geschwindigkeit gilt allgemein folgendes:

Die Umwandlungen der isomeren Formen in einander können unendlich schnell verlaufen oder anders ausgedrückt: die Zahl von Molekülen, die sich in der Zeiteinheit umlagern, ist eine unendlich große. Das Gleichgewicht stellt sich dann augenblicklich ein. Dieser Fall äußert sich in der Erscheinung eines aller Wahrnehmung nach einheitlichen Körpers mehrdeutigen Verhaltens. Es ist der Fall der idealen Tautomerie.

Die Umwandlungen können aber auch unendlich langsame werden. Dann wird ein gegenseitiges Ineinander-Übergehen der Formen, eine Allelotropie, wie sie das eigentliche Wesen der betrachteten Erscheinung ausmacht, überhaupt nicht zu beobachten sein. Wir haben den Fall der gewöhnlichen Struktur-Isomerie vor uns.

Zwischen diesen Grenzfällen ist eine ununterbrochene Reihe von Übergängen anzunehmen. Diese Reihe wird von einer anderen gewissermaßen gekreuzt, die sich auf das Verhältnis der Umlagerungsgeschwindigkeiten bezieht.

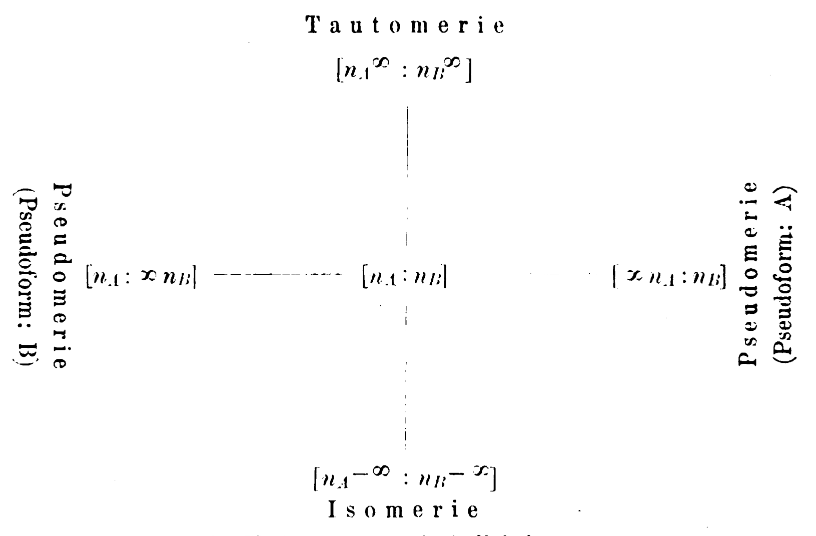
Sind die Umwandlungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Formen gleich, so lagern sich in der Zeiteinheit gleich viele Moleküle von jeder Form in solche der anderen um. Keine einzelne Form wird dann vorzugsweise bemerkbar sein, wenn Gleichgewicht herrscht.

Dem entgegengesetzt ist der Fall unendlich verschiedener Umwandlungs-Geschwindigkeiten. Hier wird die Form, die sich mit unendlich überwiegender Geschwindigkeit in die andere umlagert, in ihrer Menge bis auf einen Grenzwert zurückgedrängt. Wenn aber die Umwandlungs-Geschwindigkeit der anderen Form wohl verhältnismäßig, aber nicht unbedingt klein ist, so kann die zurückgedrängte bei Störung

---

1) Dimroth, Ann. d. Chem. 335, 18, 1904.

des Gleichgewichts, z. B. wenn sie bei chemischen Reaktionen verbraucht wird, merklich schnell nachgebildet werden und so zur Geltung kommen. Auf diesen Grenzfall treffen die Anschauungen zu, die v. Baeyer[1]) beim Studium des Isatins (s. oben Beispiel für zyklische Säureamide) vom Wesen der Tautomerie gewonnen hat, und die unter dem Namen der „Pseudomerie-Hypothese" bekannt sind. Die zurückgedrängte Form wird als Pseudo-Form bezeichnet, die Erscheinung als Pseudomerie[2]).



Schema der Umlagerungsgeschwindigkeiten: $n_A = n_B$.

Welchem dieser Fälle wir uns jeweils nähern, hängt für einen und denselben Körper von den Bedingungen ab, unter die wir ihn bringen. Ist es z. B. möglich, Isomere, die bei gewöhnlicher Temperatur durchaus nicht allelotrop sind, durch Erhitzen in einander überzuführen, wie es bei der Razemisierung von Optisch-Isomeren geschieht, so können wir auch Bedingungen finden, unter denen die allelotropen Umwandlungen so niedrige Werte annehmen, daß die Isolierung eindeutig bestimmbarer Formen gelingt.

Einflüssen, denen die Molekular-Energie im ganzen unterliegt, wie z. B. dem der Wärme, muß auch die Umwandlungs-Geschwindigkeit folgen, und zwar gleichmäßig für alle Komponenten des Systems. Es

1) v. Baeyer, Ber. d. D. Chem. Ges. **16**, 2188. 1883.

2) Claisen, Ann. d. Chem. **291**, 46. 1896.

wird also die Erreichung des Gleichgewichts-Zustands beschleunigt oder verzögert. Eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Komponenten aber kann erst dann eintreten, wenn der Wechsel der Bedingungen einzelne im Molekül wirksamen Beziehungen beeinflußt und ihre potentielle Energie über oder unter die ihrer Umgebung verschiebt. Beispielsweise möge in einem Fall von Keto-Enol-Tautomerie ein chemischer Einfluß die Affinität zwischen Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältnis zu den übrigen Bindungskräften im Molekül verstärken. Die Folge wäre eine erhöhte Beständigkeit und damit eine Bevorzugung der Enol-Form im Gleichgewicht. Solche Einflüsse wirken also auf das Verhältnis der Umlagerungs-Geschwindigkeiten.

Besonders erwähnt werden muß noch der Einfluß, den der Aggregat-Zustand auf das Zustandekommen des Gleichgewichts überhaupt hat. In Gasen haben wir stets, in Flüssigkeiten, seien es Schmelzflüsse oder Lösungen, in der Regel ein homogenes System. Hier muß sich ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Formen einstellen. Anders steht es um feste Körper. Bei ihrer Entstehung aus einer Mutterlauge scheidet sich als Inhomogenität zunächst die Form aus, an der Übersättigung besteht. Durch die Ausscheidung wird das Gleichgewicht in der Mutterlauge gestört, die ausgeschiedene Form wird nachgebildet, und so kommt ausschließlich eine einheitliche Ausscheidung zustande. Auch im festen Zustand kann eine Umwandlung vor sich gehen. In den meisten Fällen liegt aber jetzt ein inhomogenes System vor. Die Umwandlung erfolgt dann wieder unter Gleichgewichtsstörung, führt also wieder zu einem einheitlichen Endprodukt: der Form mit dem niedrigsten Dampfdruck. Nur im Fall einer wahren festen Lösung könnte sich hier ein Gleichgewichtszustand ausbilden. Dieser Fall setzt aber Isomorphie voraus, eine Eigenschaft, die bei der Heterologie der funktionell tautomeren Formen wenigstens nicht zu erwarten ist. So begründet sich die Ansicht, daß in der Regel tautomere Verbindungen, die in festem Zustand vorliegen, konstitutiv eindeutige Stoffe darstellen, während in den Schmelzflüssen und Lösungen und im Dampf dieser Körper dynamische Gleichgewichte der verschiedenen Formen anzunehmen sind [1]).

Der Vergleich verschiedener Körper lehrt den Einfluß der chemischen Eigenart auf die Annäherung an die besprochenen Grenzfälle kennen. Von Bedeutung ist zunächst die Natur des beweg-

1) Knorr, Ann. d. Chem. **306**, 345, 1899.

lichen Form-Elements. Es ist zu erwarten, daß der Platzwechsel um so mehr begünstigt ist, je leichter das bewegliche Element ist. Wo lediglich eine Umordnung der Bindungen ohne Verschiebung von Atomen [1]) stattfindet, ist ein besonders leichter Übergang anzunehmen. Im allgemeinen finden wir als Träger der Tautomerie bewegliche Wasserstoff-Atome; die Tautomerie verschwindet in der Regel, wenn der Wasserstoff durch schwerere Atome oder Gruppen ersetzt wird, wie es oben das Beispiel der Cyansäure zeigte. Doch begegnen wir gelegentlich auch der Verschiebung schwererer Elemente als Ursache allelotroper Umwandlungen [2]).

Daneben macht sich die allgemeine chemische Zusammensetzung in der verschiedensten Weise geltend, entsprechend dem hierdurch bedingten spezifischen Energie-Gehalt des Gesamt-Moleküls und seiner einzelnen Beziehungen, Verbindungen, die großer Energiezufuhr bedürfen, um das Bild der Tautomerie zu bieten, wie die erwähnten razemisierbaren Optisch-Isomeren, stehen andere gegenüber, bei denen diese Erscheinung unter den gewöhnlichen Arbeitsbedingungen besteht. Wir kennen Stoffe, bei denen die Umlagerungs-Geschwindigkeiten der verschiedenen Formen durch kein bekanntes Mittel genügend verringert werden können, um eine Unterscheidung einzelner Isomeren möglich zu machen. Bei anderen gelingt das. Es ist eine Anzahl von Stoffen mit günstigen Umwandlungs-Geschwindigkeiten gefunden worden, bei denen ein leicht zu bewerkstelligender Wechsel der Arbeitsbedingungen hinreicht, um sie aus dem Gebiet der Tautomerie in das der realisierbaren Isomerie zu bringen. Ihre Zahl wird mit der Verbesserung der Arbeitsmethoden ständig vermehrt. Es scheint schließlich nur die Frage des Erfolgs experimenteller Arbeit, ob ein Stoff als tautomer unter allen Umständen anzusehen ist oder ob man ihn zu der erwähnten letzten Gruppe zählen darf.

Diese Körper, deren Verhalten einer beherrschbaren allelotropen Isomerie die Desmotropie im engeren Sinne darstellt, haben für unsere Kenntnis der Tautomerie-Erscheinung eine außerordentliche Bedeutung. Ihr Studium erst hat ein tieferes experimentelles Eindringen in das Gebiet möglich gemacht. Auf Grund der Erfahrungen, die an den Desmotrop-Isomeren gewonnen wurden, sind die Anschauungen vom Wesen der Tautomerie ausgebildet worden.

---

1) Kekulé, Ann. d. Chem. **162**, 77, 1872, erklärt z. B. so das Verhalten des Benzols.

2) Außer einigen weiter unten erwähnten Beispielen hierfür s. a. Küster, Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 161, 1895.

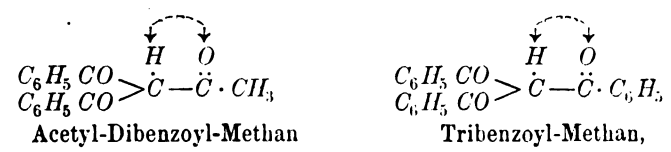
Die meisten bekannten desmotropen Stoffe gehören in die Klasse der Keto-Enol-Isomeren. Als typischen Vertreter kann man den Acetessigsäure-Äthylester bezeichnen, dem folgende Formeln gegeben werden:

$$H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COO(C_2H_5) \quad \text{und} \quad H_3C \cdot C(OH){:}CH \cdot COO(C_2H_5)$$

(Keto-Form) (Enol-Form).

Diese Verbindung ist besonders eingehend untersucht worden; auf ihre Erforschung sind fast alle Arbeitsmethoden angewandt worden, die überhaupt beim Studium tautomerer und desmotroper Stoffe benutzt worden sind. Der „Acetessigester" hat lange für absolut tautomer gegolten, bis es 1911 gelang[1]), seine Formen gesondert zu erhalten. Andere Verbindungen dieses Typus sind schon viel früher als desmotrop erkannt worden. Es seien vornehmlich angeführt:

die Triacylmethane[2]):



Acetyl-Dibenzoyl-Methan Tribenzoyl-Methan,

die Mesityloxyd-Oxalsäure und ihre Ester[3]):

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C : CH \cdot \overset{O}{C} - \overset{H}{C}H \cdot CO \cdot COOH,$$

der Formyl-Phenyl-Essigester[4]):

$$H \cdot \overset{O}{C} - \overset{H}{\underset{(C_6H_5)}{C}} \cdot COOR,$$

die Diacyl-Bernsteinsäure-Ester[5]):

---

1) K. H. Meyer, Ann. d. Chem. **380**, 212, 1911; Knorr, Rothe u. Averbeck, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 1138, 1911.

2) Claisen, Ann. d. Chem. **277**, 162, 1893; **291**, 25, 1896.

3) Ders., ebenda **291**, 111, 1896.

4) Wislicenus, ebenda **291**, 147, 1896; **389**, 265, 1912.

5) Knorr, ebenda **293**, 70, 1896; **306**, 332, 390, 1899; s. a. Hager, Diss., Jena 1910.

$$\begin{array}{c} H \quad O \\ ROOC \cdot \dot{C} - \ddot{C} \cdot CH_3 \\ ROOC \cdot \dot{C} - C \cdot CH_3 \\ \dot{H} \quad \ddot{O} \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \quad O \\ ROOC \cdot \dot{C} - \ddot{C} \cdot (C_6H_5) \\ ROOC \cdot \dot{C} - C \cdot (C_6H_5) \\ \dot{H} \quad \ddot{O} \end{array}$$

Diacet-Bernsteinsäure-Ester Dibenzoyl-Bernsteinsäure-Ester.

Bei den letztgenannten sind neben einfachen und Doppelformen auch desmotrope Stereo- und Optisch-Isomere aufgefunden worden, die infolge der Doppelbindungen der Enol- und der asymmetrischen Kohlenstoffatome der Keto-Formen auftreten.

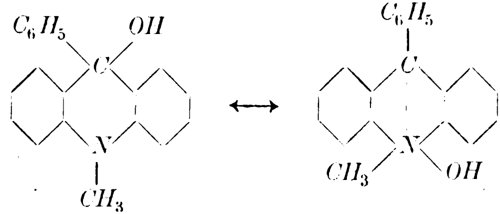
Daß gerade bei den Keto-Enol-Isomeren viele Desmotropie-Fälle entdeckt worden sind, liegt daran, daß hier die verschiedenen Formen sich im chemischen Charakter besonders scharf voneinander abheben: auf der einen Seite neutrale Stoffe mit der $> C : O$ (Carbonyl)-Gruppe, auf der anderen ungesättigte Alkohole deutlich sauren Charakters. Eine solche Verschiedenheit erleichtert die Unterscheidung und Trennung erheblich.

Gleich ausgeprägte Unterschiede im chemischen Verhalten zeichnen jene anderen Gruppen von Körpern aus, deren Untersuchung ebenfalls wichtige Ergebnisse gebracht hat. Auch hier stehen neutralen Formen ausgeprägt saure und ausgeprägt basische Formen gegenüber. Als Vertreter der Säuregruppe mag das Phenylnitromethan[1]) gelten:

$$(C_6H_5) \cdot \overset{H}{\underset{H}{C}} \cdot N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix} \longleftrightarrow (C_6H_5) \cdot \overset{H}{C} : N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$$

Phenylnitromethan (neutral) aci-Phenylnitromethan (sauer),

als Vertreter der basischen Körper ein Akridin-Abkömmling[2])



Methyl-Phenyl-Akridol (neutral) Methyl-Phenyl-Akridinium-Hydroxyd (basisch).

1) Hantzsch u. Schultze, Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 699, 2251, 1896; Holleman, Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas **14**, 121, 1895; **15**, 356, 1897.

2) Hantzsch u. Kalb, Ber. d. D. chem. Ges. **32**, 3120, 1899.

In diesen Gruppen tritt besonders die oben als Grenzfall angeführte Pseudomerie auf. Die neutralen Formen liegen als solche vor, das Bestehen der anderen ist häufig verdeckt.

Eine typische Desmotropie zeigt aber ein Isomerenpaar eines weiteren, von Dimroth[1]) aufgefundenen Typus':

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ N \\ N \diagup \quad \diagdown C\cdot OH \\ \| \qquad\quad \| \\ N —— C\cdot COOCH_3 \end{array} & \longleftrightarrow & \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ N \diagup H \\ N \quad \diagdown C:O \\ \| \quad \diagdown \quad | \\ N —— C\cdot COOCH_3 \end{array} \end{array}$$

Phenyl-Oxytriazol-Karbonsäure-Ester (sauer) — Anilid der Diazo-Malonester-Säure (neutral).

In diesem Fall ist mit dem Platzwechsel des Wasserstoff-Atoms eine Ringöffnung und -schließung verbunden. Die beiden trennbaren Formen sind allelotrop und deshalb als desmotrop-isomer zu bezeichnen. Der Fall gehört in gewissem Sinn mit in die Klasse der Säure-Amid-Isomerie, in der im allgemeinen die einzelnen Formen nur eine weniger ausgeprägte chemische Verschiedenheit zeigen können, und in der in der Tat sonst keine Desmotropiefälle bekannt geworden sind.

Ähnlich liegt der Fall bei einer den Amidinen entsprechenden Verbindung, bei denen wegen des „virtuellen" Charakters der Isomerie (s. o.) besonders wenig Aussicht besteht, Desmotrope zu finden. Ein von Pummerer[2]) entdecktes Paar zyklischer Struktur

$$\begin{array}{ccc} C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \\ \diagdown C \diagup \\ | \\ O \end{array} C\cdot N \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown C_6H_5 \end{array} & \longleftrightarrow & C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N\cdot H \diagdown \\ \\ \diagdown C \diagup \\ | \\ O \end{array} C:N\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Isatin-Anilid (alkalisch) — Isatin-Anil (neutral)

zeichnet sich ebenfalls durch scharf geschiedenen chemischen Charakter aus.

Das Verhalten dieser Stoffe unterscheidet sich nur im Grade von dem der Tautomeren. Kennzeichnend ist auch für sie die chemische Mehrdeutigkeit. Sie sprechen zugleich auf Reaktionen an, die sich

1) Dimroth, Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 4041, 1902; Ann. d. Chem. **335**, 1, 1904; **373**, 336. 1910.

2) Pummerer, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 338, 1911.

sonst ausschließen. Bei gleichartigen Reaktionen, gelegentlich auch bei einer und derselben Reaktion können Abkömmlinge verschiedenen Typus' entstehen. Auch die allgemeine chemische Analogie ist oft mehrdeutig: wir sehen z. B. bei chemischen Reaktionen einen Körper im wesentlichen einem gewissen Typus entsprechen, in der Bildung von Hydraten aber einem andern[1]).

II. Arbeitsweisen.

Die **Aufgabe der Untersuchung** desmotroper Verbindungen ist zunächst die Entdeckung und Kennzeichnung und, wenn möglich, die Trennung der verschiedenen Formen. Dann müssen die Bedingungen erforscht werden, unter denen die Formen nebeneinander bestehen: die Mengenverhältnisse im Gleichgewicht und ihre Verschiebungen unter wechselnden Einflüssen sind zu ermitteln. Gelegentlich werden mehrere dieser Aufgaben gleichzeitig gelöst: eine Reaktion z. B., die einen Bestandteil chemisch kennzeichnet, kann zugleich zu seiner Abscheidung führen, und eine quantitative Abscheidung, die ohne merkliche Gleichgewichtsstörung verläuft, läßt die Zusammensetzung des Gleichgewichts erkennen. Es ist deshalb nicht möglich, die Arbeitsmethoden nach ihren Aufgaben geordnet vorzuführen; zweckmäßiger erscheint es, die Anordnung nach den Mitteln zu treffen, deren sich die Methoden bedienen.

Die **Methodik der Untersuchung** erhält ihr besonderes Gepräge durch die wandelbare Art ihrer Objekte. Sollen bestehende Zustände festgehalten werden, so sind Bedingungen zu suchen, bei denen die Umwandlungen möglichst geringfügig werden. Ganz allgemein erreicht man das durch rasches Arbeiten bei niedrigen Temperaturen; beschleunigende katalytische Einflüsse, die häufig von den anwesenden Lösungsmitteln und Reagenzien ausgehen können, hat man möglichst fern zu halten. Den entgegengesetzten Weg schlägt man ein, wenn es sich darum handelt, die Einstellung eines noch nicht vorhandenen Gleichgewichts herbeizuführen.

Prinzipiell die einfachste Methode zur Abtrennung gesonderter Formen ist die Scheidung zwischen fest und flüssig bei der **Kristallisation** von Schmelzen oder Lösungen. Nach dem, was oben über die Bedeutung des Aggregatzustands gesagt worden ist, liegt hier die Möglichkeit vor, daß durch Gleichgewichts-Störung die ganze Substanz-Menge in nur einer Form erhalten wird. Man kann aber auch durch

1) Hantzsch, Ber. d. D. chem. Ges. **32**, 589, 1899.

schnelles Abkühlen die Umwandlungs-Geschwindigkeit während der Abscheidung so weit herabsetzen, daß eine Nachbildung vermieden und nicht mehr von der betr. Form abgeschieden wird, als gerade der Zusammensetzung des Gemischs entspricht.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse in homogenen Schmelzflüssen. Ein Verbringen der Schmelze in eine Temperatur, die unter dem Erstarrungspunkt der einen und über dem der anderen Form liegt, veranlaßt die höher erstarrende auszukristallisieren, vorausgesetzt, daß das Verhältnis ihrer Löslichkeit in der anderen, noch flüssigen, überschritten ist.

In Lösungen werden die Erscheinungen stark durch den Einfluß bedingt, den das Lösungsmittel auf die Lage des Gleichgewichts hat. Näheres darüber wird weiter unten gesagt werden, doch muß es hier schon erwähnt werden, um verständlich zu machen, daß nicht notwendigerweise die Abscheidung der Form zu erwarten ist, die als solche in dem betr. Mittel am schwersten löslich ist. Ist diese Form bei der Ausbildung des Gleichgewichts auf eine noch geringere Konzentration zurückgedrängt worden, als ihrer Schwerlöslichkeit entspricht, so tritt eher Übersättigung an der anderen, leichter löslichen ein, und diese scheidet sich ab.

Eine besondere Stellung nehmen Lösungen ein, in denen sich noch kein Gleichgewicht eingestellt hat. Bei schnellem Arbeiten, besonders in Lösungsmitteln mit geringer Wirkung auf die Umwandlungs-Geschwindigkeit, gelingt es oft, Desmotrope, die sich — etwa infolge einer chemischen Reaktion — in nur einer einzigen Form gebildet haben, unverändert einheitlich auszuscheiden, während aus Gleichgewichtslösungen, also bei langsamem Arbeiten oder aus Lösungsmitteln, in denen die Umwandlung schneller verläuft, sich eine andere Form abscheidet.

Die Abscheidung einer Form durch Kristallisation, nachdem man bei der Darstellung der Verbindung unter dem Einfluß der hierbei wirkenden chemischen Bedingungen eine andere kennen gelernt hatte, ist in sehr vielen Fällen der erste Hinweis auf Desmotropie gewesen. Für die Abtrennung einer einheitlichen Form aus einer Gleichgewichts-Lösung ist die Darstellung des reinen Keto-Acetessigesters durch Knorr u. M. ein kennzeichnendes Beispiel[1]).

Auch zu quantitativen Zwecken ist diese Methode benutzt worden[2]). Als Fehlerquelle ist die Löslichkeit der ausgeschiedenen

1) Knorr, Rothe u. Averbeck, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 1138, 1911.

2) Knorr, Ann. d. Chem. **306**, 352, 389, 1899. Diss., Jena: Fisher 1906; Dehn 1910; Aitken 1911; Averbeck 1910.

Form im flüssigen Rückstand zu betrachten. Sie muß nötigenfalls durch besondere Versuche ermittelt werden.

Die mechanische Trennungsmethode ist in ihrer quantitativen Anwendung allerdings auf verhältnismäßig wenige Körper beschränkt. Wo sie aber benutzt werden kann, ist sie insofern ideal, als sie eine Abscheidung der Formen als solcher und unter Ausschluß fremder, reagierender Stoffe erlaubt.

Die chemische Kennzeichnung der so ausgeschiedenen Formen bleibt einer besonderen Untersuchung vorbehalten. Hierfür sind solche chemischen Reaktionen brauchbar, die wesentlich schneller verlaufen, als die Umwandlung der zu prüfenden Verbindung. Die Anwesenheit von Reagenzien, die hier nicht zu umgehen ist, beschleunigt allerdings oft die Umwandlungen erheblich, doch kennt man eine Anzahl von genügend schnell verlaufenden Reaktionen. Derartige Reaktionen, die sich verständlicherweise in der Regel an die chemisch ausgeprägteren aciden oder basischen Formen wenden, können natürlich auch zur Untersuchung von Gemischen dienen, zum Nachweis sowohl, wie zur Messung und Aussonderung der durch sie gekennzeichneten Form.

Die **chemischen Methoden** bieten demnach ein weiteres Mittel zur Untersuchung Desmotroper.

Die kennzeichnendste Reaktion der sauren und der basischen Formen beruht auf ihrer Fähigkeit, mit Alkalien bzw. Mineralsäuren Salze zu bilden. Die Zerlegung dieser Salze durch Säuren bzw. Alkalien, verläuft ebenso wie die Bildung unmeßbar rasch, kommt also einer Umwandlung der dabei wieder ausgeschiedenen Formen zuvor. Die Salzzerlegung ist deshalb ein allgemeines Darstellungsverfahren für die aciden und die basischen Formen der Desmotrop-Isomeren. Läßt man bei der vorhergehenden Salzbildung die Einwirkung der Base bzw. Säure unter Bedingungen vor sich gehen, bei denen sich die neutralen Formen vollständig in die salzbildenden umwandeln können — die hierbei eintretende Gleichgewichts-Störung läßt das zu —, so wird dann bei der Salzzerlegung auch der ursprünglich als Neutral-Form vorhandene Anteil als salzbildende Form abgeschieden. Als Beispiele seien die Darstellungen des aci-Phenylnitromethans [1]), der Ammoniumbase des Kristallvioletts [2]) und des Enol-Acetessigesters [3]) erwähnt.

1) Hantzsch u. Schultze, Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 699, 1896.
2) Noelting u. Philipp, Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 3908, 1908.
3) Knorr, Rothe u. Averbeck, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 1138, 1911.

Zur quantitativen Bestimmung der jeweils vorhandenen Menge salzbildender Form kann die Salzbildung nur da herangezogen werden, wo die Umwandlungs-Geschwindigkeit der Neutral-Form klein ist. Die katalytischen Einflüsse, die beschleunigend auf die Umwandlungen wirken, sind bei diesen Ionenreaktionen allerdings häufig groß und stören solche Untersuchungen besonders. Selten liegen die Verhältnisse so günstig wie bei der Bestimmung des Enol-Acetyldibenzoylmethans[1]) durch Fällen mit wäßriger Natriumkarbonat-Lösung. Freier von störenden Einflüssen ist die Salzbildung durch Einleiten von Ammoniak-Gas in die absolut-ätherische Lösung, wie sie für die quantitativen Untersuchungen der Gleichgewichte des Mesityloxyd oxalsäure-Methylesters[2]) benutzt worden ist.

Die verhältnismäßige Freiheit von katalytischen Störungen und die leichte Erkennbarkeit der Salzfällung haben die „Ammoniak-Reaktion" auch als diagnostisches Hilfsmittel empfohlen. Hantzsch[3]) hat darauf hingewiesen, daß nur die sauren Formen trocknes Ammoniak oder Amine unmittelbar unter Salzbildung aufnehmen, während die neutralen Formen Salze nur bilden, nachdem sie unter den Einfluß eines die Umlagerung beschleunigenden Lösungsmittels — gewöhnlich Wasser — gekommen sind. Die Prüfung ist deshalb in einem möglichst indifferenten Mittel — Äther, Ligroin — vorzunehmen. Wo lösliche Salze entstehen, muß die Ammoniak-Absorption verfolgt werden[4]). Die Bewertung dieser Reaktion erleidet eine wesentliche Einschränkung durch Beobachtungen, nach denen bei gewissen Stoffen, für die ein hinreichender Enol-Gehalt festgestellt ist, z. B. beim Diacetbernsteinsäure-Ester, die Reaktion ausbleibt[5]), während in anderen Fällen nichtacide Formen, z. B. die des Trinitromethans, unter Umlagerung positiv reagieren[6]). Die von Michael und Smith[7]) vorgeschlagene Abänderung: anstatt des Ammoniak tertiäres Amin (Triäthylamin), und zwar ohne Lösungsmittel einwirken zu lassen, erscheint nicht zuverlässiger: Acetessigester z. B. reagiert trotz seines Enol-Gehalts nicht.

---

1) Claisen, Ann. d. Chem. **291**, 82, 1896. Zahn, Diss., Jena 1910.

2) Waldmann, Diss., Jena 1910.

3) Hantzsch, Ber. d. D. chem. Ges. **32**, 575, 1899; **40**, 3798, 1907; Hantzsch u. Dollfus, ebenda **35**, 226, 2724, 1902.

4) Hantzsch u. Dollfus, Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 238, 2724, 1902.

5) Knorr u. Hörlein, Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 3490, 1904.

6) Hantzsch u. Dollfus, Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 236, 1902; Hantzsch, ebenda **40**, 3804, 1907.

7) Michael u. Smith, Ann. d. Chem. **363**, 36, 1908.

Die im folgenden besprochenen Arbeitsweisen dienen nicht mehr auch zur Darstellung der einzelnen Formen, sondern nur noch zu ihrer qualitativen und quantitativen Ermittlung. In dem Maß aber, wie die Methode von der Trennung der einzelnen Formen unabhängig besteht, eignet sie sich auch für die Untersuchung untrennbarer Verbindungen.

An die Methode der Salzbildung schließt sich die Beobachtung der Neutralisations-Erscheinungen an. Eine Verbindung, die mit starken Basen oder starken Säuren neutral reagierende Salze bildet, muß selbst einen entsprechend starken sauren oder alkalischen Charakter aufweisen. Bildet ein an sich neutral reagierender Körper mit einer starken Base (Säure) ein Neutralsalz, oder wird bei der Zerlegung eines solchen Neutralsalzes ein neutraler Körper abgeschieden, so ist ein Umlagerungsvorgang zwischen der in den Salzen enthaltenen aciden (basischen) und der frei vorliegenden neutralen Form, der „Pseudosäure(-Base)", anzunehmen. Wo die Umlagerung mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, verrät sie sich durch den verzögerten Neutralisationsvorgang, denn die Salzbildung und -zerlegung verläuft unmeßbar schnell. Da die aciden und basischen Formen wie die Salze Elektrolyte sind, die neutralen Pseudosäuren und Pseudobasen als solche aber nicht elektrolytisch dissoziieren können, so kann die Beobachtung der Vorgänge durch Leitfähigkeitsmessungen erfolgen. Diese von Hantzsch[1]) herrührende Methode hat besonders bei pseudomeren Verbindungen vom Typus der S. 378 dargestellten Stoffe: Phenylnitromethan und Methylphenylakridol, sehr wichtige Untersuchungen ermöglicht.

Die Acidität, und damit die Menge der in einem Gemisch enthaltenen sauren Form unmittelbar durch Titration mit Alkali zu messen, ist Dimroth[2]) beim Anilino triazol karbonsäure-Ester möglich gewesen, dessen Umlagerungs-Geschwindigkeit wohl infolge der chemischen Sonderstellung dieses Falles (die Allelotropie beruht hier auf einem Platztausch von Wasserstoff und Phenylrest) eine besonders kleine ist. Bei dem etwas empfindlicheren Phenyl oxytriazol karbonsäure-Ester (Formel s. S. 379) wandte Dimroth[3]) eine andere Methode an. Sie beruht

1) Hantzsch u. Schultze, Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 2251, 1896; Hantzsch u. Kalb, ebenda **32**, 3122, 1899.

2) Dimroth, Ann. d. Chem. **377**, 127, 1911.

3) Dimroth, Ann. d. Chem. **335**, 1, 1904.

auf der Wirkung von Säuren, aus einem Gemisch von Jodid und Jodat Jod abzuscheiden, vermeidet also freies Alkali, unter dessen Einfluß die saure Form leicht aus der neutralen nachgebildet werden kann:

$$6\,ROH + 5\,KJ + KJO_3 = 6\,ROK + 3\,H_2O + 6\,J.$$

Das Jod wird dann mit Thiosulfat titriert und gibt ein Maß für die vorhanden gewesene Menge Säure. Zu bemerken ist, daß nur verhältnismäßig starke Säuren so reagieren, und daß eine solch' starke Acidität bei den sauren Formen der Desmotropen eine Ausnahme bildet. Weiter ist zu beachten, daß das ausgeschiedene Jod sowohl katalytisch stören, als auch seinerseits an der Reaktion teilnehmen und sich so der Messung entziehen kann.

Die Einwirkung des Jods beruht auf der Fähigkeit der freien Halogene, sich an Doppelbindungen, wie sie in den Enolen und anderen aciden Formen enthalten sind, anzulagern:

$$>C:C< + Hal_2 = -\overset{Hal}{\underset{\cdot}{\dot{C}}}-\overset{Hal}{\underset{\cdot}{\dot{C}}}-$$

Auch diese Reaktion ist zur Untersuchung Desmotroper herangezogen worden. Ihr Ablauf ist schon durch das Verschwinden der auffälligen Farbe der freien Halogene — in Frage kommen nur die leicht abzumessenden Brom und Jod — zu verfolgen, weiter auch durch Resttitration des nicht verbrauchten Halogen-Überschusses zu bemessen. Die Verwendung von Brom in diesem Sinne ist von Hantzsch u. M.[1]) zur qualitativen Kennzeichnung von aci-Nitroverbindungen vorgeschlagen worden. Eine eingehende quantitative Untersuchung mit Hilfe der Bromaddition hat K. H. Meyer[2]) zur Aufklärung der Zusammensetzung und der Gleichgewichts-Verhältnisse des Acetessigesters sehr erfolgreich durchgeführt.

Zur Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit ist außer der Brom-[3]) auch die Jod-Anlagerung[4]) herangezogen worden.

Ebenso wie die Halogene lagert sich Ozon an Doppelbindungen an:

$$>C:C< + O_3 = >\underset{O-O}{\dot{C}}-\underset{\diagdown O \diagup}{\dot{C}}<$$

1) Hantzsch u. Kissel, Ber. d. D. chem. Ges. **32**, 3146, 1899.

2) K. H. Meyer, Ann. d. Chem. **380**, 212, 1911; s. a. ders., Ber. d. D. chem. Ges. **45**, 2843, 1912; K. H. Meyer u. Kappelmeyer, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 2718, 1911.

3) Lapworth, Journ. Chem. Soc. **85**, 30, 1904.

4) Dawson u. Wheatley, Journ. Chem. Soc. **97**, 2048, 1910.

Die entstehenden Ozonide werden von Wasser leicht in der Art zersetzt, daß eine Spaltung des Moleküls an der Stelle der ursprünglich vorhandenen Doppelbindung eintritt:

$$\begin{array}{l} >C-C< + H_2O = >CO + H_2O_2 + OC< \\ \;\;O-O \\ \;\;\;\;O \end{array}$$

Die Reaktion, deren weitere Bearbeitung angekündigt wird[1]), ermöglicht also, in leichter Weise die Konstitution der entstandenen Verbindungen aufzuklären. Das ist da von besonderem Wert, wo Umlagerungen nach verschiedenen Richtungen möglich sind, z. B. beim Benzoylaceton:

$$(C_6H_5)\cdot CO - CH_2 - CO\cdot CH_3.$$

Eine eigentümliche Reaktion acider Formen, besonders der Enole, aber auch vieler aci-Nitroverbindungen ist die Bildung stark gefärbter, meist leicht löslicher Eisensalze und Eisenchlorid-Doppelsalze[2]). Ihre je nach der Substanz von braun, rot, violett bis blau verschiedene Farbe entsteht bei der Einwirkung von Eisenchlorid, in Alkohol oder Äther wasserfrei gelöst, auf die reine Substanz oder ihre Lösung. Die Eisenchlorid-Reaktion ist zunächst ein äußerst empfindliches[3]) Hilfsmittel zur Erkennung der Enol-Formen; darüber hinaus ist sie mit gelegentlich sehr gutem Erfolg zu quantitativen Untersuchungen von Gemischen mit Hilfe der Kolorimetrie benutzt worden. Als neueres Beispiel dieser auf W. Wislicenus[4]) zurückgehenden Arbeitsweise sei eine Arbeit aus Knorrs[5]) Laboratorium angeführt.

Es ist zu beachten, daß in anderen Fällen durch den katalytischen Einfluß des Reagens' auf die Umwandlungsgeschwindigkeit große Störungen auftreten, die besonders den Wert quantitativer Untersuchungen sehr beeinträchtigen können[6]).

Weiter sind verschiedene typische Reagenzien auf die Hydroxyl-Gruppe bekannt, deren Einwirkung leicht auch bei niedriger Tempe-

1) Scheiber u. Herold, Ber. d. D. chem. Ges. **46**, 1105, 1913.
2) Vgl. Hantzsch u. Desch, Ann. d. Chem. **323**, 1, 1902.
3) Rabe, Ann. d. Chem. **313**, 129, 1900.
4) Wislicenus, Ann. d. Chem. **291**, 177, 1896.
5) Knorr u. Schubert, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 2772, 1911.
6) K. H. Meyer, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 2725, 1911; Rothe, Diss., Jena 1912, II. Teil.

ratur stattfindet, und die deshalb auch zur Untersuchung Desmotroper herangezogen worden sind.

Phenylisocyanat[1]) bildet mit hydroxylhaltigen Verbindungen Urethane:

$$ROH + O:C:N\cdot C_6H_5 = O:C{<}^{N<^{C_6H_5}_{H}}_{OR}$$

Die Reaktion geht ohne fremdes Lösungsmittel vor sich, ist deshalb von möglichen Störungen von dieser Seite aus frei. Die Enol-Form des Acetyl angelika-Laktons[2]) bildet so ein Urethan, ohne daß die Keto-Form sich umlagert und an der Reaktion teilnimmt. Andererseits zeigen sich die Enol-Formen des Diacetbernsteinsäure-Esters[3]) indifferent, während für den Acetessigester[4]) die Reaktion der Keto-Form als solcher angegeben wird.

Diazomethan[5]) wirkt auf hydroxylhaltige Körper unter Bildung der Methyläther:

$$ROH + {}^{N}_{N}\!\!\Big\|\!\!>C<^{H}_{H} = RO\cdot C\!\!\begin{smallmatrix}\diagup H\\ -H\\ \diagdown H\end{smallmatrix} + 2N.$$

Die Reaktion wird in ätherischer Lösung, die meist indifferent ist, angestellt. Ihr Ablauf ist durch die Stickstoff-Entbindung und die Entfärbung des gelben Diazomethans kenntlich. Auch hier stehen Erfolgen, z. B. beim Acetyl angelika-Lakton[6]), Mißerfolge gegenüber: beim Diacetbernsteinsäure-Ester[7]) reagiert auch die Keto-Form unter Enolisierung.

Von den Säurechloriden[8]), die als Reagenzien auf die hydroxylhaltigen Formen empfohlen worden sind, wirken die Phosphorchloride, indem sie die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzen, eine Reaktion, die sich beim Phosphorpentachlorid durch das Auftreten von Chlorwasserstoffgas kenntlich macht:

$$ROH + PCl_5 = RCl + POCl_3 + HCl.$$

Die Reaktion findet in Benzol statt. Acetylchlorid und das gelegent-

1) Goldschmidt u. Meisler, Ber. d. D. chem. Ges. **23**, 257, 1890.
2) Knorr, Ann. d. Chem. **303**, 141, 1898.
3) Hörlein, Diss., Jena 1905.
4) Michael, Ann. d. Chem. **363**, 64, 1910.
5) v. Pechmann, Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1626, 1895.
6) Knorr, Ann. d. Chem. **303**, 141, 1898.
7) Hörlein, Diss., Jena 1905.
8) Hantzsch, Ber. d. D. chem. Ges. **32**, 586, 1899.

lich verwendete Benzoylchlorid ersetzen den Hydroxyl-Wasserstoff durch ihren Säurerest:

$$ROH + CH_3COCl = ROOCCH_3 + HCl.$$

Auch hier kennzeichnet das Auftreten von Chlorwasserstoff den Ablauf der Reaktion. Lösungsmittel können hier vermieden werden, weil die Reagenzien als solche wirken. — Für die Unterscheidung der aci-Nitrokörper von den indifferenten Nitrokörpern haben sich diese Stoffe als brauchbar erwiesen. Die Anwendbarkeit auf Keto-Enol-Isomere ist dadurch beeinträchtigt, daß auch die in den Keto-Formen vorliegende Karbonyl-Gruppe, wenn auch träger, in Reaktion treten kann. Andererseits wird auch von indifferenten Enolen berichtet [1]. — Die Anwendung dieser Reagenzien wird sich übrigens in vielen Fällen deshalb verbieten, weil diese Stoffe, besonders die Phosphorchloride, auch wasserentziehend wirken können; oft kann auch der freiwerdende Chlorwasserstoff sehr stören.

Diazoverbindungen reagieren ebenfalls nur mit aci-Nitro-, nicht aber mit Nitroverbindungen [2]. Auch für Keto-Enol-Isomere ist ein entsprechendes Verhalten nachgewiesen worden [3]; nur die Enol-Formen reagieren — wahrscheinlich nach dem Schema:

$$\begin{array}{c}\cdot COH\\ \|\\ \cdot C\cdot\end{array} + HO\cdot N:N\cdot R = \begin{array}{l}-C{<}^{OH}_{OH}\\ \quad|\\ -C\cdot N:NR\\ \quad|\end{array} = \begin{array}{l}\cdot CO\\ \;|\\ \cdot C\cdot N:NR\\ \;\cdot\end{array} + HOH.$$

Die Reaktion findet in Alkohol bei und unter 0° statt und kennzeichnet sich durch die lebhafte Farbe der entstehenden Azoverbindung. Mesityloxydoxalester, Acetyldibenzoylmethan und Diacetbernsteinsäure-Ester haben sich in diesem Sinn verhalten; von Verbindungen, die sich unter den angegebenen Arbeitsbedingungen merklich umlagern, wie z. B. der Acetessigester, ist das natürlich nicht zu erwarten.

So können diese zuletzt besprochenen Methoden nur Anspruch auf gelegentliche Brauchbarkeit erheben. Einige können selbst bei positivem Ausfall das Vorliegen oder die mögliche Bildung hydroxylhaltiger Formen nicht immer mit Sicherheit nachweisen, wie im einzelnen erwähnt wurde. Zu quantitativen Untersuchungen hat keine dieser Methoden Anwendung gefunden.

---

1) Hörlein, Diss., Jena 1905; Michael u. Murphy, Ann. d. Chem. 363, 105, 1908.

2) Hantzsch, Ber. d. D. chem. Ges. 32, 3146, 1899.

3) Dimroth, Ber. d. D. chem. Ges. 40, 2404, 1908.

Allgemein müssen die chemischen Methoden den Bedingungen des einzelnen Falls sehr sorgfältig angepaßt werden, um brauchbare Ergebnisse zu liefern. Und diese Bedingungen weichen selbst da voneinander ab, wo die größte Analogie zu erwarten ist. (Es gibt da wohl kein kennzeichnenderes Beispiel als das Verhalten zweier Ester der Mesityloxydoxalsäure[1]): Das Enol des Methylesters läßt sich aus der ätherischen Lösung des Gemischs mit Ammoniak-Gas mit einem Fehler von 1—2 Proz. ausfällen. Beim Äthylester ist diese Methode mit einem Fehler von 10 Proz. behaftet!) Die Anpassung der Methoden gelingt aber auch oft in erstaunlicher Weise, sei es durch Änderung der Versuchsbedingungen innerhalb der gleichen Arbeitsweise, sei es durch Wahl einer anderen. Tatsächlich sind mit Hilfe dieser Methoden die grundlegenden Erkenntnisse gefunden worden.

Es liegt im Wesen des Problems, daß den Ergebnissen, die so gewonnen sind, die entscheidende Bedeutung zukommen muß, denn die Aufgabe, das chemische Verhalten eines Stoffes zu erforschen, kann nur durch den chemischen Versuch entscheidend gelöst werden. Allerdings ist es nicht immer möglich, den chemischen Versuch fehlerfrei durchzuführen, denn oft stellt die chemische Reaktion einen so heftigen Eingriff dar, daß das empfindliche System der Desmotropen bis zum Verlust seines Charakters einseitig verschoben wird.

Die Beobachtung physikalischer Eigenschaften dagegen ist möglich, ohne die Bedingungen zu beeinflussen, unter denen sich die Stoffe befinden. Hieraus ergibt sich die Bedeutung der **physikalischen Methoden** für unser Gebiet.

Die Untersuchung kann sich auf irgendwelche physikalischen Eigenschaften gründen, die dem Einfluß der chemischen Konstitution unterliegen. Es ist nicht unbedingt nötig, daß der Zusammenhang zwischen physikalischer Eigenschaft und chemischer Konstitution seinem inneren Wesen nach erkannt sei. An sich genügt die Kenntnis, daß die verschieden konstituierten Komponenten eines desmotropen Systems sich in der gewählten physikalischen Eigenschaft überhaupt unterscheiden, und zwar in einem Maße, das die Arbeitsfehler weit genug übertrifft, um die Deutung der Beobachtung zu sichern.

Je nach der Aufgabe unterscheidet sich die Arbeitsweise. Das Vorliegen und die Zusammensetzung eines desmotropen Gemischs läßt sich aus dem Vergleich eines beobachteten Wertes mit den für

1) Waldmann, Diss., Jena 1910.

die einzelnen Komponenten festgestellten entnehmen. Bei Desmotropen sind diese Beträge durch unmittelbare Beobachtungen an den reinen Formen zu ermitteln. Bei den Stoffen, deren reine Formen nicht zugänglich sind, benutzt man zum Vergleich Verbindungen, aus deren chemischer Analogie man die physikalischen Eigenschaften erfahrungsgemäß folgern darf — hier also in der Regel Stoffe, in denen das bewegliche Element der tautomeren Verbindung durch solche unbeweglichen Substituenten ersetzt ist, die keinen oder einen bekannten Einfluß auf das physikalische Verhalten ausüben. Wie weit die Eigenschaften der Komponenten im Gemisch gegenseitig oder von solchen dritten Stoffen beeinflußt werden, deren Gegenwart durch die Untersuchung bedingt ist, z. B. Lösungsmittel, muß im einzelnen Fall festgestellt werden, am einfachsten an Vergleichs-Gemischen bekannter Zusammensetzung.

Die Methodik solcher Untersuchungen, die sich in nichts von denen an beliebigen physikalischen Gemischen unterscheiden, darf als bekannt vorausgesetzt werden. Als neueres Beispiel sei die Untersuchung des Acetessigesters mit Hilfe des Lichtbrechungs-Vermögens durch Knorr u. M. erwähnt [1]).

Will man Umlagerungen verfolgen, so hat man nicht so sehr den absoluten Betrag einer physikalischen Größe festzustellen, als vielmehr die Veränderung dieses Betrags zu beobachten, die unter dem Einfluß äußerer Bedingungen eintritt. Eine Änderung der physikalischen Eigenschaften ohne Änderung der Bedingungen oder eine unregelmäßige Änderung des Verhaltens bei regelmäßiger Änderung der Bedingungen läßt auf eine Änderung der chemischen Zusammensetzung schließen. Verschiebungen der Mengenverhältnisse in einem Gemisch von Isomeren lassen sich so leicht verfolgen. Selbstverständlich darf man aus dem negativen Ausfall einer solchen Untersuchung nicht immer auf das Nichtvorliegen eines allelotropen Gemischs überhaupt schließen, denn nicht immer findet eine Verschiebung der Mengenverhältnisse unter den gewählten Versuchsbedingungen statt.

Von den physikalischen Eigenschaften, deren „Gang" ein gesetzmäßiger ist, auf die sich also solche Untersuchungen haben gründen lassen, seien die elektrolytische [2]) und hydrolytische [3]) Disso-

1) Knorr, Rothe u. Averbeck, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 1138, 1911; s. a. Rothe, Diss., Jena 1912, Teil I.

2) Hantzsch u. Vögelen, Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 1001, 1902.

3) Ders., Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 141, 1906.

ziation, die Löslichkeit[1]), die Dichte[2]) und die molekulare Oberflächen-Energie[3]) genannt. Weiter gehört hierzu das optische Drehungsvermögen[4]) und der Einfluß, der auf das Drehungsvermögen eines optisch-aktiven Körpers von den Stoffen ausgeübt wird, die mit ihm in Lösung vergesellschaftet sind[5]).

Physikalische Eigenschaften, deren Zusammenhang mit der chemischen Konstitution schon so weit erforscht ist, daß sie zur Entscheidung von Konstitutionsfragen herangezogen werden können, können dazu dienen, ausgesonderte Formen chemisch zu kennzeichnen, deren Empfindlichkeit keiner chemischen Probe gewachsen wäre, und das Vorhandensein solcher Formen nachzuweisen, die überhaupt nicht auszusondern sind.

Den salzbildenden Formen kommt die Fähigkeit der elektrolytischen Dissoziation zu, die sich durch elektrische Leitfähigkeit der Lösungen zu erkennen gibt. Das Beobachten und Messen der Leitfähigkeit läßt also Schlüsse auf das Auftreten und Bestehen solcher Formen zu. Es sei darauf hingewiesen, daß diese Arbeitsweise bereits als Hilfsmethode zur Beobachtung der Neutralisationserscheinungen (S. 384) erwähnt worden ist.

Anomal starke Absorption schneller elektrischer Schwingungen hat Drude[6]) als Eigentümlichkeit hydroxylhaltiger Verbindungen angegeben und ihre Beobachtung als Hilfsmittel für die Untersuchung von Desmotropen empfohlen.

Überhaupt ist die Absorption strahlender Energie in hohem Maß vom konstitutiven Aufbau abhängig, und diese vielfach bestätigte Kenntnis berechtigt zu dem Schluß, in Verbindungen, die sich im Charakter der Absorption unterscheiden, eine verschiedene chemische Konstitution anzunehmen[7]). Zahlreiche und wichtige Untersuchungen desmotroper Stoffe gründen sich auf die Beobachtung der Absorption des sichtbaren Lichts, die oft bei der einen Form allgemein, bei der anderen selektiv auftritt. Die gefärbten Formen sind in vielen Fällen salzbildend, und die Beobachtung, daß farblose Verbindungen gefärbte Salze

---

1) Lowry, Proc. chem. Soc. 19, 156, 1903.

2) Giolitti, Gazz. chim. ital. 34 (II), 208, 1904.

3) Schenk u. Ellenberger, Ber. d. D. chem. Ges. 37, 3443, 1904.

4) Lapworth u. Hann, Proc. Chem. Soc. 18, 144, 1902; Journ. Chem. Soc. 81, 1491, 1902. Rabe, Ann. d. Chem. 373, 92, 1910.

5) Patterson u. Mc Millan, Ber. d. D. Chem. Ges. 40, 2564, 1907.

6) Drude, Ber. d. D. chem. Ges. 30, 940, 1897.

7) Hantzsch, Ber. d. D. chem. Ges. 32, 583, 1899.

erzeugen, hat oft erst dazu geführt, die gefärbten Formen zu finden, von denen sich die Salze ableiten[1]) oder wenigstens die Tautomerie solcher Stoffe festzustellen[2]). Als Beispiel einer messenden Untersuchung mit Hilfe des Kolorimeters sei eine Arbeit über das Brillantgrün[3]) genannt.

Einen tieferen Einblick in den Molekularaufbau gewinnt man, wenn man das Beobachtungsgebiet bis in den ultravioletten Teil des Spektrums ausdehnt und verfolgt, welche Erscheinungen bei verschiedenen Konzentrationen auftreten. Nicht nur absorbieren im ultravioletten Teil viele im sichtbaren Spektrum ungefärbten Stoffe, sondern auch die Beständigkeit der einzelnen Spektralbanden bei abnehmender Konzentration (die „Persistenz"), also der quantitative Charakter der Absorption, zeigt ein kennzeichnendes Verhalten. Werden die erhaltenen Spektralbilder in ein Diagramm nach Wellenlängen und Konzentrationen eingezeichnet, so ergibt sich eine der untersuchten Substanz eigentümliche Kurve, die aber deutlich ihre Verwandtschaft mit den Kurven chemisch analoger Körper erkennen läßt. Der Vergleich der Kurve: der Lage und des Durchgreifens ihrer Banden und ihrer Teile allgemeiner Absorption, mit den bekannten Kurven der vermuteten chemischen Analogen kann also Aufschluß über die untersuchte Verbindung geben. — Für die Tautomerieforschung schienen diese Beobachtungen dadurch eine besondere Bedeutung zu gewinnen, daß man glaubte, bestimmte Spektralbanden seien kennzeichnend für die intramolekulare Atomschwingung der Isomerisation (die sog. „Isorrhopesis")[4]). Gegen diese Anschauung sind experimentelle Einwände erhoben worden[5]); auch scheint der Spektralbezirk, in dem diese Banden auftreten, dagegen zu sprechen, daß sie Schwingungen der hierfür vorauszusetzenden Größe wiedergeben.

Das Spektrogramm eines desmotropen Gemischs wird vielmehr als eine zusammengesetzte Kurve angesehen, gebildet aus den Kurven der einzelnen Formen nach Maßgabe ihres Mengenverhältnisses. Infolgedessen ist das Bild auch quantitativ deutbar durch Ausmessung innerhalb der Endwerte, die sich aus dem Vergleich mit den reinen Formen oder chemischen Analogen aufstellen lassen. Auf dieser Grundlage ist von Hantzsch[6]) eine Untersuchung des Acetessigesters ausgeführt worden.

---

1) Noelting u. Philipp, Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 579, 1908.
2) Hantzsch u. Gorke, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 1073, 1906.
3) Sidgwick u. Moore, Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 385, 1907.
4) Baly u. Desch, Journ. of the Chem. Soc. **85**, 1029, 1904.
5) Hantzsch, Ber. d. D. chem. Ges. **43**, 3049, 1910.
6) Hantzsch, Ber. d. D. chem. Ges. **43**, 3049, 1910; **44**, 1771,

Wie man hier den Verlauf des Spektrogramms in seinen einzelnen Teilen in Zusammenhang mit den einzelnen Form-Elementen des Moleküls zu bringen sucht, hat man schon früher in anderer Weise die Bestimmung der einzelnen Momente unternommen, deren Summe das physikalische Verhalten des Gesamtmoleküls ergibt. Gelang das, so konnte man die physikalische Konstante einer Verbindung aus den Werten aufbauen, die man für die einzelnen Form-Elemente in anderen Fällen schon ermittelt hatte. Und da zu diesen Form-Elementen nicht nur additive Faktoren, wie die einzelnen chemischen Atome, sondern auch konstitutive zählen, so war die Möglichkeit gegeben, auch physikalische Konstanten noch unbekannter Struktur-Isomeren zu errechnen, und umgekehrt, aus beobachteten Werten Schlüsse auf die Konstitution des untersuchten Körpers zu ziehen. Für die Untersuchung von Tautomeren würde sich daraus der Vorteil ergeben, daß die Werte für die nicht zugänglichen reinen Formen durch eine Berechnung festzustellen wären. Alle vorher erwähnten physikalischen Methoden dagegen sind in diesem Fall nur auf Schlüsse aus Vergleichssubstanzen angewiesen.

Der Gedankengang dieser Untersuchungen geht auf die Arbeiten Kopps über das Molekular-Volumen zurück. Für die Tautomerieforschung ist besonders die Messung der Molekular-Refraktion (für D oder H_α in der Regel)

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

und die Molekular-Dispersion (zwischen H_α und H_β oder H_γ)

$$MD = \left(\frac{n\,^2 - 1}{n_\gamma{}^2 + 2} - \frac{n_\alpha{}^2 - 1}{n_\alpha{}^2 + 2}\right)\frac{M}{d}$$

(n = Brechungsexponent, M = Molekulargewicht, d = Dichte) benutzt worden, und zwar namentlich von Brühl[1]), später von Auwers[2]). Es ist klar, daß der Wert dieser Methode wesentlich von der Fehlergrenze nicht nur der Beobachtung, sondern auch der Berechnung abhängt. Hierüber gibt die refraktometrische Untersuchung des Acetessigesters einen interessanten Aufschluß:

Für das „homogene" [3]) Gleichgewichts-Gemisch ist von verschiedenen

---

1911. (Die hier beanspruchte Genauigkeit ist wesentlich höher, als sie Stark (dieses Jahrb. **10**, 153ff., 1913) quantitativen Untersuchungen nach dieser Methode zuspricht.)

1) Brühl, Journ. prakt. Chem. **50**, 119, 1894; mit Schröder, Zeitschr. phys. Chem. **50**, 1, 1904; **51**, 1, 513, 1905.

2) Auwers, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 3525, 1911.

3) D. i. reine flüssige Substanz ohne Lösungsmittel = Schmelzfluß.

Beobachtern[1]) in guter Übereinstimmung im Mittel $MR_D = 32{,}00$ gefunden worden. Nimmt man dazu, daß sich für die reine Enol-Form aus den für Dichte und Brechung gefundenen Werten[2])

$MR_D = 34{,}42$ ergibt, daß ferner der Gehalt des Gleichgewichts an Enol zu 7,4 Proz. ermittelt wurde[3]), so berechnet sich für die reine Ketoform

$MR_D = 31{,}81$. Gefunden wurde bei Bedingungen, unter denen — wie später festgestellt wurde[4]) — fast nur die Keto-Form vorliegt,

$MR_D = 31{,}79$[5]). Die Fehlergrenze scheint also hier hinreichend klein. Tatsächlich wird sie aber viel höher eingeschätzt: für das Molekulargewicht $= 100$ zu 0,2, also hier (für $M = 130$) 0,2—0,3 Einheiten[6]). Auch Brühl hat Werte von 31,76 bis 32,05 als innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmend angenommen und hat geglaubt, daraus den Schluß ziehen zu müssen, daß im homogenen Acetessigester die reine Keto-Form vorläge. — Betrachten wir nun die Zahlen, wie sie sich errechnen lassen. Nach den neueren Werten[7]) stellt sich für die Ketoform

$MR_D = 31{,}57$, also rund 0,23 Einheiten niedriger als gefunden. Für die Enolform beträgt, so berechnet, zunächst

$MR_D = 32{,}62$. Nach Auwers[8]) ist dieser Zahl noch ein Inkrement dafür zuzuzählen, daß im Enol des Acetessigesters die exaltierende Anordnung $\cdot C = C \cdot C =$ auftritt. Mit Hilfe eines der nächsten

$$\cdot \underset{\cdot}{C} = \underset{\cdot}{C} \cdot \underset{\cdot}{C} = \quad OH$$

Analogen, des β-Äthoxykrotonsäure-Esters, berechnet sich die Exaltation zu 1,8, so daß man den Wert

$MR_D = 34{,}42$ erhält, einen Wert, der dem gefundenen über Erwarten genau entspricht. Man sieht daran, von welchem Wert die Heranziehung nahestehender Vergleichs-Substanzen auch hier ist. Und wenn auch damit das geopfert wird, was oben als besonderer Vorteil dieser Arbeitsweise hingestellt wurde: die Möglichkeit, mit der Rechnung allein auskommen zu können, so muß doch die Forderung ver-

1) Auwers, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 3529, 1911.
2) Knorr, Rothe u. Averbeck, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 1144 u. 1145, 1911.
3) K. H. Meyer, ebenda **44**, 2720, 1911.
4) K. H. Meyer, Ann. d. Chem. **380**, 220, 1911.
5) Brühl u. Schröder, Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 521, 1905.
6) Roth u. Eisenlohr, Spektrochemisches Hilfsbuch, 1911.
7) Auwers u. Eisenlohr, Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 585, 1910.
8) Auwers, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 3531, 1911.

treten werden, die Einzelwerte an den nächsten Analogen zu prüfen und, wenn nötig, zu verbessern, solange der Einfluß auch aller der feineren konstitutiven Momente noch nicht vollständig bekannt ist. Das ist notwendig angesichts der meist geringen Spannung zwischen den Zahlen MR für die verschiedenen Formen eines desmotropen Systems. Diese Spannung muß auch für die Wertung der Fehlergrenze berücksichtigt werden: sie ist gleich dem Betrag nur weniger konstitutiven Inkremente, unabhängig von der Molekulargröße. Die Beobachtungsfehler dagegen treten in der Zahl MR mit dem Molekulargewicht multipliziert auf.

Bei der Molekular-Dispersion ist das Verhältnis der konstitutiven Momente gegenüber den additiven günstiger als bei der Refraktion. Der Vorteil der größeren Spannung zwischen den Zahlen MD wird aber durch eine weitere Fehlergrenze geschwächt und gelegentlich aufgehoben.

Zu Untersuchungen nach dem gleichen Prinzip ist von Perkin sen. die Messung der molekularen magneto-optischen Rotation[1]), von J. Traube die des molekularen Lösungsvolumens[2]) angegeben worden. Beide Methoden, von denen besonders die zuerst genannte Beachtung gefunden hat, sind auch zur Bearbeitung von Tautomerie-Aufgaben angewandt worden[1, 2]).

Die Notwendigkeit, chemische Aufgaben mit den Hilfsmitteln der Physik zu bearbeiten, ist oben begründet worden. In der Tat haben die physikalischen Methoden die chemische Forschung gerade auf unserem Gebiet wirksam unterstützt. Schwierigkeiten haben sich da gezeigt, wo man die Ansprüche unterschätzte, die eine Aufgabe an die Genauigkeit der Methode stellte. Manche Mißerfolge sind darauf zurückzuführen, daß über das Wesen der Aufgabe falsche Vorstellungen herrschten, z. B. daß man die eine oder die andere Konstitution nachweisen wollte, wo ein Gemisch verschieden konstituierter Körper vorlag. Aber das ist nicht der Methode zur Last zu legen.

Allgemein gilt, daß die Mittel, die physikalischen ebenso wie die chemischen, nach der Eigenart des einzelnen Falles ausgewählt werden müssen. Diese Eigenart liegt in der Natur teils des zu untersuchenden

---

1) Perkin, Journ. Chem. Soc. **61**, 808, 1892; s. a. bei Claisen, Ber. d. D. chem. Ges. **25**, 1779, 1892 und bei Wislicenus, Ann. d. Chem. **291**, 185, 1896.

2) Traube, Ann. d. Chem. **290**, 43. 1896; Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 1715, 1896; s. a. bei Wislicenus, Ann. d. Chem. **291**, 188, 1896.

Stoffes, teils der zu entscheidenden Frage. Mißt man hieran, so kann man nicht einer einzelnen Methode oder einer Gruppe von Methoden eine unbedingte Überlegenheit zusprechen. In der Regel läßt nur das Zusammenwirken mehrerer Methoden das Ziel erreichen.

III. Forschungsergebnisse.

Es bleiben noch die Ergebnisse zu betrachten, die man beim Studium der Umlagerungen gewonnen hat.

Daß sich bei Desmotropen im flüssigen Zustand unter gleichen Bedingungen stets **Gleichgewichts-Gemische** derselben Zusammensetzung ausbilden, von welcher der einzelnen reinen Formen man auch ausgeht, ist in allen eingehend untersuchten Fällen nachgewiesen worden [1]). Die Folgerung, daß Tautomere sich entsprechend verhalten, ist also wohl begründet. Die Ergebnisse, die besonders die Untersuchung der Neutralisations-Erscheinungen bei Pseudomeren [2]) durch den Nachweis gesonderter Existenz von Pseudo-Formen gebracht hat, rechtfertigen die Annahme auch unendlich einseitig verschobener Gleichgewichte und damit die Auffassung der Pseudomerie als einer qualitativ gleichen und nur quantitativ ausgezeichneten Erscheinung.

Die **Untersuchungen über die Umlagerungs-Geschwindigkeit** haben gezeigt, daß die Umlagerungen der Desmotropen mono-molekular [3]) verlaufen. Die Geschwindigkeiten werden also durch die Formel ausgedrückt:

$$K_A + K_B = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\xi_A - x_A}{\xi_B - x_B}. \qquad \text{(I)}$$

ξ_A und ξ_B sind die Mengen, in denen die betr. Formen im angestrebten Gleichgewicht enthalten sind, x_A und x_B die im Zeitintervall $t_2 - t_1$ in die andere Form umgelagerten Mengen. K_A und K_B sind die Ge-

1) Es sei hier auf die bisher nur in Dissertationen vorliegenden neueren Arbeiten der Knorrschen Schule hingewiesen:
Diss., Jena, betr. Azetessigsäure-Methylester: Laurent (1911),
Acetyldibenzoylmethan: Zahn (1910),
Diacetbernsteinsäure-Ester: Fisher (1906), Dehn (1910), Aitken (1911),
Dibenzoylbernsteinsäure-Ester: Averbeck (1910),
Mesityloxydoxalsäure-Ester: Waldmann (1910), Schubert (1912),
Tribenzoylmethan: Gerlach (1911).

2) Hantzsch u. Kalb, Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 2251, 1896; **32**, 3109, 1899.

3) Dimroth, Ann. d. Chem. **335**, 7, 1904; Fisher, Diss., Jena 1906; K. H. Meyer, Ann. d. Chem. **380**, 234, 1911.

schwindigkeitskonstanten der beiden allelotropen Formen. Sie geben den Teil von jeder Form an, der sich bei gleich hoch gehaltener Anfangskonzentration in der zur Messung benutzten Zeiteinheit in die andere umlagert. Da für sie weiter die Beziehung gilt, daß sie umgekehrt proportional den im Gleichgewicht vorhandenen Konzentrationen sind:

$$\frac{K_A}{K_B} = \frac{C_B}{C_A}, \qquad \text{(II)}$$

so lassen sie sich auch in ihren Einzelwerten feststellen.

Von den Einflüssen auf die Umlagerungs-Geschwindigkeit werde zunächst der Wärme gedacht. Wie alle chemischen Reaktionen werden auch die allelotropen Umlagerungen durch Wärmezufuhr beschleunigt. Bei homogenem Acetessigester z. B. ist für die Temperatursteigerung von 0^0 bis 10^0 eine Zunahme der Umwandlungsgeschwindigkeit auf das Dreifache beobachtet worden [1]). Der Temperaturkoeffizient fügt sich also in die Reihe der sonst für chemische Reaktionen gefundenen ein [2]).

Eine verschiedene Beeinflussung der Umlagerungs-Geschwindigkeiten der einzelnen Formen, also eine Verschiebung des Gleichgewichts, durch die Wärme ist dann zu erwarten, wenn der thermische Energiegehalt der Formen verschieden ist. Wärmezufuhr muß dann eine Mehrbildung der energiereicheren Form bewirken. Solche Verschiebungen hat man anfangs in großem Umfang zu sehen geglaubt, so daß man das Verhalten der Desmotropen in Parallele mit dem allotroper Stoffe stellte, deren Modifikationen nur in einem bestimmten Temperaturbereich beständig sind. Man sprach daher von stabilen und labilen Formen. Der Irrtum wurde dadurch verursacht, daß man warme Schmelzflüsse, die Gleichgewichte darstellten, mit den festen Produkten verglich, die sich bei tieferer Temperatur unter Gleichgewichtsstörung abgeschieden hatten. Neuere Untersuchungen zeigen, daß bei manchen Desmotropen die Lage des Gleichgewichts durch Wärme nicht wahrnehmbar, bei anderen nur wenig verschoben wird, wie denn auch zwischen Allelotropen, die in merklichen Anteilen nebeneinander bestehen, kein großes Energiegefälle zu erwarten ist. Acetyldibenzoylmethan [3]) z. B. zeigt im Schmelzfluß zwischen 100^0, 110^0 und

1) K. H. Meyer, Ann. d. Chem. **380**, 236, 1911.

2) Siehe van't Hoff, Vorlesungen über theor. u. phys. Chem. 1901, I, 225.

3) Zahn, Diss., Jena 1910.

170^0 keine Veränderung der Gleichgewichtslage, ebensowenig in Aceton gelöst zwischen -20^0, 0^0, 20^0 und 56^0 oder in Methylcyanid gelöst zwischen 0^0, 20^0 und $81{,}5^0$. Gleiches wurde bei homogenem Acetessigsäure-Äthylester[1]) zwischen -7^0, 80^0 und dem Siedepunkt (im geschlossenen Gefäß: über 181^0) beobachtet; alkoholische Lösungen hiervon zeigten dagegen beim Erwärmen von -7^0 auf 66^0 (Methylalkohol) bzw. 78^0 (Äthylalkohol) eine geringe Zunahme der Keto-Form. Benzoylessigsäure-Methylester[2]) zeigt in homogenem Zustand sowohl wie in Lösung beim Erwärmen eine Begünstigung der Keto-Form.

Weniger einfach ist der Einfluß zu übersehen, den Lösungsmittel auf die Umlagerungs-Geschwindigkeiten haben. Nach einem von van't Hoff[3]) theoretisch abgeleiteten und von Dimroth[4]) am Beispiel eines Triazol-Abkömmlings experimentell bestätigt gefundenen Satz ergibt sich, daß das Gleichgewichtsverhältnis zweier allelotropen Körper in beliebigen Lösungsmitteln gleich ist dem Gleichgewichtsverhältnis im Dampf, multipliziert mit dem reziproken Verhältnis ihrer Dampfdrucke und dem Verhältnis ihrer Löslichkeiten in dem angenommenen Mittel:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{C'_A}{C'_B} \cdot \frac{p_B}{p_A} \cdot \frac{L_A}{L_B}. \tag{III}$$

Der Ausdruck $\left[\frac{C'_A\, p_B}{C'_B\, p_A}\right]$ ist eine vom Lösungsmittel unabhängige Konstante des allelotropen Paares, die „absolute Gleichgewichts-Konstante“ (G). — Dimroth nimmt nun an, daß die im van't Hoffschen Satz enthaltene Proportionalität zwischen dem Verhältnis der Löslichkeiten und dem der Konzentrationen, damit auch dem der Umlagerungsgeschwindigkeiten, auf eine einfache Beziehung zwischen den Einzelwerten hinweist. Seine Versuche lassen ihn auf umgekehrte Proportionalität zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der Löslichkeit der gleichen Form schließen:

$$K_A = \frac{h_1}{L_A} \qquad K_B = \frac{h_2}{L_B}. \tag{IV}$$

Der Quotient $\frac{h_2}{h_1}$ ist nach (II) und (IV) gleich G; die Einzelwerte h_1 und h_2 sieht Dimroth als zusammengesetzt aus je zwei Faktoren an:

1) K. H. Meyer, Ann. d. Chem. **380**, 228, 1911.

2) K. H. Meyer u. Kappelmeier, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 2729, 1911.

3) van't Hoff, Vorlesungen über theor. u. physik. Chemie 1901, **I**, 216ff.

4) Dimroth, Ann. d. Chem. **377**, 127, 1910.

einem, der, reziprok der Löslichkeit, die „treibende Kraft" darstellt, die den gelösten Stoff durch Umwandlung aus der Lösung herauszudrücken sucht, und einem anderen, der, für h_1 und h_2 gleich, dem „chemischen Widerstand" des Lösungsmittels entspricht. Die „treibende Kraft", deren Einfluß als der bedeutendere angesehen wird, ist verantwortlich für die Gleichgewichts-Verschiebungen, die in verschiedenen Lösungsmitteln stattfinden. Der „chemische Widerstand" ist ein für Reaktion und Gegenreaktion gleicher katalytischer Einfluß, der in den absoluten Geschwindigkeiten der Gleichgewichts-Einstellung in verschiedenen Mitteln zur Geltung kommt.

Der van't Hoffsche Satz beruht auf der Voraussetzung einer unendlich verdünnten Lösung. In dem von Dimroth untersuchten Fall war diese Bedingung hinreichend erfüllt. Daß dies aber nicht immer so ist, zeigt die Untersuchung von Lösungen des Acetessigesters [1]), in denen die Lage des Gleichgewichts abhängig von der Konzentration gefunden wird — wahrscheinlich infolge der Anwesenheit mehr und minder assoziierter Moleküle.

Bei Annahme des van't Hoffschen Satzes ist es nicht angängig, die Ausbildung der einen oder der anderen Form nur auf andere mit dem Lösungsvermögen nicht oder in noch unbekannter Weise verknüpfte Eigenschaften des Mittels zurückzuführen. Das würde erklären, warum die Versuche, einen Zusammenhang zwischen der dissoziierenden Kraft (oder der als Maß hierfür benutzten Dielektrizitätskonstante [2])) eines

1) K. H. Meyer u. Kappelmeier, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 2718, 1911.

2) Nach Walden (Ztschr. phys. Chem. **54**, 228, 1906; **61**, 638, 1908) bestehen zwischen Dielektrizitätskonstante, dissoziierender Kraft und Lösungsvermögen verschiedener Mittel folgende Beziehungen:

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{\sqrt[3]{v_2}}{\sqrt[3]{v_1}} \text{ (I) und } \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{\sqrt[3]{\mu_1}}{\sqrt[3]{\mu_2}} \text{ (II), daraus } \frac{v_2}{v_1} = \frac{\mu_1}{\mu_2} \text{ (III)}$$

($\varepsilon_1\, \varepsilon_2$ = Dielektrizitätskonstanten, $v_1\, v_2$ = Verdünnungen für den gleichen Dissoziationsgrad des gleichen Stoffes, $\mu_1\, \mu_2$ = Löslichkeiten des gleichen Stoffes). Die Waldenschen Formeln sind aus dem Verhalten der Lösungsmittel gegenüber einem Stoff, und zwar einem Elektrolyten, abgeleitet. In unserem Fall handelt es sich aber um die Beziehung des Mittels zu zwei verschiedenen Stoffen, von denen in der Regel der eine zur elektrolytischen Dissoziation befähigt, der andere dazu unfähig ist. Stoffen dieser beiden Klassen gegenüber verhalten sich Lösungsmittel in ganz verschiedener, oft entgegengesetzter Weise. Die Gleichung (III) hat demnach keine allgemeine Gültigkeit; eine einfache Beziehung zwischen dem Lösungsvermögen und den beiden anderen Größen kann danach nicht aufgestellt werden.

Auch die in diesem Fall von Walden gefundene Beziehung zwischen

Mittels und seiner Wirkung auf die Lage des Gleichgewichts zu finden, so widerspruchsvolle Ergebnisse gehabt haben[1]).

Einen mit dem Lösungsvermögen nicht zusammenhängenden Einfluß besitzt aber das Mittel in seinem „chemischen Widerstand“ nach Dimroths Entwicklung auf die Erreichung des Gleichgewichts. Es ist anzunehmen, daß dieser Einfluß verschieden für Reaktionen verschiedener Art ist. Als solche verschiedenartigen Reaktionen müssen die Umlagerungsvorgänge in verschiedenen Körperklassen angesehen werden. So ist es zu verstehen, wenn bei Keto-Enol-Desmotropen ein ganz anderer Einfluß der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Umlagerung beobachtet wird, als bei den Körpern der Triazolreihe. Bei der Verwendung einer kleineren Zahl von Lösungsmitteln — zunächst Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Äther, Benzol — fand man für Keto-Enol-Desmotrope einen um so schnelleren Verlauf, je größer die dissoziierende Kraft (auch hier durch die Dielektrizitätskonstante ausgedrückt) des Mittels war[2]), während sich bei Triazolkörpern das Umgekehrte zeigte[3]). Spätere Versuche mit einigen weniger gebräuchlichen Lösungsmitteln — u. a. Methylcyanid, Nitrobenzol, Äthylnitrat — ordneten sich nicht in die Reihe[4]). Es ergibt sich daraus, daß die dissoziierende Kraft kein ausreichendes Maß für den chemischen Charakter des Lösungsmittels ist. Immerhin ist aber

---

Dielektrizitätskonstante und dissoziierender Kraft hat keinen unbeschränkten Gültigkeitsbereich (s. van Laar, Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie, 1907, S. 53ff.).

Die Einführung der Dielektrizitätskonstante als eines Ausdrucks für die dissoziierende Kraft geschah durch Wislicenus (Ann. d. Chem. **291**, 179, 1896) auf Grund der von Nernst (Ztschr. phys. Chem. **18**, 531, 1894) ausgesprochenen Ansichten. Doch weist Nernst an anderer Stelle (Theoretische Chemie, II. Aufl., 1898, S. 365 und VII. Aufl., 1913, S. 404) darauf hin, daß ein absoluter Parallelismus nicht zu erwarten sei (s. hierzu noch: Brühl, Ztschr. phys. Chem. **30**, 35, 1899).

1) Wislicenus, Ann. d. Chem. **291**, 153, 1896; Wislicenus u. Ruthing, Ann. d. Chem. **379**, 247, 1911; Knorr, Ann. d. Chem. **306**, 361, 1899; Fisher, Diss., Jena 1906; Averbeck, Diss., Jena 1910; Knorr u. Schubert, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 2778, 1911.

2) Wislicenus, Ann. d. Chem. **291**, 179, 1896; Knorr, ebenda **306**, 357, 1899; Stobbe, ebenda **326**, 347, 1903; **352**, 132, 1907; Dehn, Diss., Jena 1910.

3) Dimroth, Ann. d. Chem. **335**, 7, 1904.

4) Michael u. Hibbert, Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 1080, 1908. (Die experimentellen Daten dieser Arbeit sind bestritten, vgl. Zahn, Diss., Jena 1910.) Dimroth, Ann. d. Chem. **377**, 127, 1910.

ein grundsätzlich verschiedenes Verhalten der beiden Körperklassen zu erkennen. Dem entspricht auch die Wirkung anderer Katalysatoren: Bei Keto-Enol-Desmotropen ist in stärker dissoziierenden Mitteln für Salzsäure gelegentlich eine verzögernde Wirkung beobachtet worden [1]), in schwach dissoziierenden mehrfach eine beschleunigende [2]). Die Triazol-Abkömmlinge dagegen lagern sich unter dem Einfluß von Salzsäure in stärker dissoziierenden Mitteln wesentlich beschleunigt um [3]). Alkalien wiederum, die auf Keto-Enol-Desmotrope außerordentlich beschleunigend wirken, beeinflussen die Umlagerungs-Geschwindigkeit der Triazolkörper so wenig, daß in einem Falle [4]) sogar die Gleichgewichtsmessung durch Titrieren mit Kalilauge geschehen konnte. — Für die Lösungsmittel würde danach ein Zusammenhang nicht zwischen der dissoziierenden Kraft und der allgemein Umlagerungs-beschleunigenden („tautomerisierenden") Kraft zu suchen sein, sondern zwischen dem nicht einfach zu definierenden chemischen Charakter und der Wirkung auf bestimmte chemische Reaktionen. Für diese Reaktionen wird auch innerhalb derselben Körperklasse eine graduell verschiedene Empfindlichkeit gegen katalytische Einflüsse zu erwarten sein.

Das führt zu der Frage, welchen Einfluß die chemische Zusammensetzung auf Lage und Erreichung des Gleichgewichts hat. Diese Frage ist schwer exakt zu beantworten, da bei den Untersuchungen sich die eben besprochenen Einflüsse der Lösungsmittel überlagern. Auch in Schmelzflüssen sind diese vorhanden, insofern eine Komponente als Lösungsmittel für die andere wirkt. Daß die Frage nicht danach entschieden werden kann, welche Form die im festen Zustand zugängliche oder haltbare ist, ist selbstverständlich nach dem, was oben (S. 375) über die Bedeutung des Aggregatzustands gesagt worden ist. Nur unter der wohl zulässigen Annahme, daß auf analoge Stoffe der Einfluß der Lösungsmittel ein analoger ist, kann man Vergleiche zwischen chemisch sich nahestehenden Körpern ziehen. Das beigebrachte Material bedarf indessen noch sehr der Erweiterung. Der Vergleich einer Reihe von Keto-Enol-Desmotropen [5]) in bezug auf die Lage des Gleichgewichts deutet darauf hin, daß bis zu einer gewissen Grenze die Enol-Formen im Gleichgewicht um so mehr be-

1) Gerlach, Diss., Jena 1911.
2) K. H. Meyer, Ann. d. Chem. **380**, 212, 1911; Knorr, Rothe u. Averbeck, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 1143, 1911; Rothe, Diss., Jena 1912.
3) Dimroth, Ann. d. Chem. **377**, 127, 1910.
4) Dimroth, Ann. d. Chem. **377**, 127, 1910.
5) K. H. Meyer, Ber. d. D. chem. Ges. **45**, 2843, 1912.

günstigt sind, je acider („negativer") die benachbarten Gruppen sind, daß bei einer Überhäufung mit aciden Substituenten diese Neigung aber wieder zurückgeht. In der Reihe der stark negativ substituierten Triacylmethane ist schon von Claisen[1]) angegeben worden, daß Triacetyl- und Diacetylbenzoylmethan nur als Enole auftreten, Acetyldibenzoylmethan teilweise, und Tribenzoylmethan größtenteils Keto-Verbindung ist. Zahlenmäßig enthält im Schmelzfluß:

Acetyldibenzoylmethan	87	Proz.	Enol	[2]),
Tribenzoylmethan	8	„	„	[3]).

(Den aciden Charakter der Substituenten veranschaulichen die Dissoziationskonstanten der Essigsäure: $K = 0{,}0018$ und der Benzoesäure: $K = 0{,}007$.) — Von den Acylessigestern enthält im Schmelzfluß:

Acetessigsäure-Methylester	4,8	Proz.	Enol	[4]),
„ -Äthylester	7,4	„	„	[5]),
Benzoylessigsäure-Methylester . .	16,7	„	„	[6]),
„ -Äthylester . . .	29,2	„	„	[6]).

Im Gegensatz zu den Triacylmethanen sind hier die Acetylderivate Enol-ärmer als die Benzoylderivate. Es zeigt sich auch, daß die an sich nicht negativere Karbäthoxyl-Gruppe die Enol-Form mehr begünstigt als die Karbomethoxyl-Gruppe; wahrscheinlich kommen hier Löslichkeitseinflüsse ins Spiel[7]). — Bei Nitrokörpern konnten Hantzsch und Veit[8]) eine Begünstigung der aci-Formen durch negative Substituenten feststellen. Die Untersuchung einer Reihe von drei verschieden stark negativ (Tolyl, Phenyl, Bromphenyl) substituierten Triazolkörpern durch Dimroth[9]) zeigte, daß hier aber negativere Substitution die Ausbildung der sauren Formen zurückdrängt. Außerdem wurde hier die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß die absoluten Umwandlungs-Geschwindigkeiten der drei Neutral-Formen gleich und nur die der aciden Formen verschieden (bei der am stärksten sauren Bromphenylverbindung am größten) waren. In anderen Körperklassen sind Reihen

1) Claisen, Ann. d. Chem. **291**, 37, 1896.
2) Zahn, Diss., Jena 1910.
3) Gerlach, Diss., Jena 1911.
4) K. H. Meyer, Ber. d. D. chem. Ges. **45**, 2850, 1912.
5) Ders., Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 2718, 1911.
6) Ders., Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 2729, 1911.
7) Vgl. Dimroth, Ann. d. Chem. **377**, 141, 1910.
8) Hantzsch u. Veit, Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 607, 1902.
9) Dimroth, Ann. d. Chem. **338**, 143, 1905.

von konstitutiv sich so nahe stehenden Analogen noch nicht verglichen worden. Von den oben erwähnten Keto-Enol-Desmotropen ist festgestellt, daß unter gleichen Bedingungen (in Aceton- und in Methylcyanidlösung bei 20° Acetyldibenzoylmethan wesentlich schneller das Gleichgewicht erreicht — sowohl von der Enol- wie auch von der Keto-Form ausgehend — als Tribenzoylmethan [1]).

Die Umwandlungs-Geschwindigkeiten selbst sind bei diesen Desmotropen viel kleiner, als man nach den Schwierigkeiten der Untersuchung erwarten möchte. Für die Acylessigester sind folgende Zahlen gefunden worden:

in Äthylalkohol bei 0°:

Acetessigsäure-Äthylester [2]) K_{Enol} 0,077; K_{Keto} 0,0105; Zeiteinheit 1′;
Benzoylessigsäure-Methylester [3]) K_{Enol} 0,10; K_{Keto} 0,04; „ 1′;

„homogen" bei 15°:

Acetessigsäure-Äthylester [4]) K_{Enol} 0,000 55; K_{Keto} 0,000 046; Zeiteinheit 1′.
Die letzten Zahlen bedeuten, daß nach Wahrscheinlichkeit ein Molekül etwa alle 30 Stunden aus der Enol-Form in die Keto-Form und etwa alle 362 Stunden aus der Keto-Form in die Enol-Form übergeht [5]). — Auch beim Siedepunkt (181°) sind die Umlagerungs-Geschwindigkeiten des Acetessigesters selbst im Dampf noch zu klein, um eine Gleichgewichtsstörung während der Destillation ganz auszugleichen [6]). Dagegen wachsen die Umlagerungs-Geschwindigkeiten gewaltig durch katalytische Einflüsse. Die Spuren von Alkali, die Enol-Acetessigester beim Destillieren bei ca. 33° (im Kathodenlichtvakuum) aus dem Glasgefäß aufnimmt, steigern seine Umlagerungsgeschwindigkeit auf das 3500-fache [7]).

Ein Beispiel [8]) für den Einfluß, den wahrscheinlich die Masse des Moleküls auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ausübt, bietet der Vergleich folgender Körper: Eine Isomerie des Phenols im Sinne der Formeln:

---

1) Vgl. Zahn, Diss., Jena 1910, mit Gerlach, Diss., Jena 1911.

2) K. H. Meyer, Ann. d. Chem. **380**, 237, 1911.

3) Ders., Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 2731, 1911.

4) Ders., Ann. d. Chem. **380**, 234, 1911.

5) An einem wahrscheinlich reineren Präparat beobachteten Knorr, Rothe u. Averbeck, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 1147, 1911, noch bedeutend langsamere Umlagerungen.

6) K. H. Meyer, Ann. d. Chem. **380**, 229, 1911; Knorr, Rothe u. Averbeck, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 1152, 1911.

7) Knorr, Rothe u. Averbeck, Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 1149, 1911.

8) K. H. Meyer, Ann. d. Chem. **379**, 37, 1911.

OH — und — O

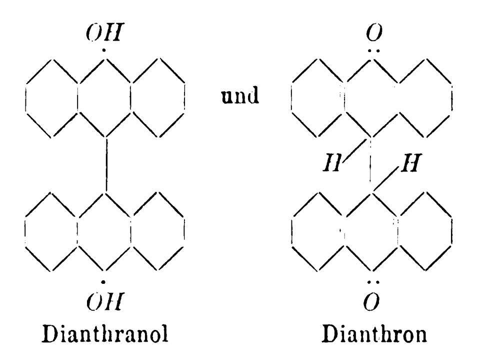
H — H H

ist nicht zu verwirklichen. In der Anthracen-Reihe finden sich

OH — und — O

Anthranol — H H Anthron

zwei allelotrope Isomere, also Desmotrope. Die entsprechenden Verbindungen der Dianthracen-Reihe



sind nur durch chemische Eingriffe in einander überzuführen, also Struktur-Isomere im engeren Sinn. — Hieran mag sich die Bemerkung anschließen, daß unter den aufgefundenen Desmotropie-Fällen sich nicht solche an sehr einfach zusammengesetzten Körpern finden. Bei der Blausäure z. B. hat man noch keine Andeutung gefunden, die hoffen ließe, desmotrope Formen zu entdecken.

Es ist bereits ausgesprochen worden, daß der **Chemismus der Umlagerungs-Reaktion** nicht als gleich in allen Fällen angesehen werden kann. Man hat die Umlagerungs-Erscheinungen auf eine elektrolytische Dissoziation der allelotropen Verbindung zurückzuführen ge-

sucht[1]) und fand eine Stütze hierfür in den oben erwähnten Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen der dissoziierenden Kraft der Lösungsmittel und ihrer beschleunigenden Wirkung auf die Umlagerung der Keto-Enol-Desmotropen. Die entgegengesetzten Beobachtungen, die Dimroth an Triazol-Abkömmlingen machte, führten diesen zu dem Schluß[2]), daß die Umlagerung hier in der nicht-dissoziierten Verbindung erfolge. Es muß aber hier an die von Dimroth[3]) herrührende und oben bereits mitgeteilte Beobachtung erinnert werden, daß in der Reihe von drei Triazol-Analogen die aziden Formen sich um so schneller umlagern, je stärker sauer sie sind, während die Umlagerungs-Geschwindigkeit der Neutral-Formen für alle drei Analogen die gleiche ist. Da nun die Stärke der Säure ein unmittelbares Maß für die Dissoziation des Körpers ist — viel mehr als die dissoziierende Kraft des Mittels, das ihn gelöst enthält —, so kann man aus Dimroths Beobachtung den Schluß ziehen, daß die Umlagerung der aciden Form in die neutrale über Dissoziation erfolgt, nicht aber die Umlagerung der Neutral-Form in die acide. Tatsächlich ist ja der allelotrope Umlagerungsvorgang eine Kombination zweier verschiedenen, gegeneinander wirkenden Reaktionen. Die Betrachtung dieser Einzelreaktionen übernimmt die Chemie der nicht-allelotropen Verbindungen.

1) Wislicenus, Ann. d. Chem. **291**, 176, 1896; Knorr, Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 708/9, Fußnote, 1895; Ann. d. Chem. **298**, 39, 1896; **306**, 342, 1899; Brühl, Ber. d. D. chem. Ges. **32**, 2329, 1899; Ztschr. phys. Chem. **30**, 38, 1899; Lapworth u. Hann, Journ. Chem. Soc. **81**, 1508, 1902.

2) Dimroth, Ann. d. Chem. **335**, 7, 1904.

3) Dimroth, Ann. d. Chem. **338**, 143, 1905.

Aachen, Mai 1913.

(Eingegangen 9. Mai 1913.)

Druckfehlerberichtigung.

In dem Bericht des Herrn G. v. Hevesy, Über die Eigenschaften der Emanationen, dieses Jahrb. **10**, 221, 1913, ist folgender Druckfehler zu verbessern:

Seite 221, Zeile 11 ist statt 2 zu lesen: 2 (?).

Besprechungen.

Sv. Arrhenius, Conférences sur quelques thèmes choisis de la chimique physique pure et appliquée, 112 p., A. Hermann & Fils, Paris 1912, prix 3 fr.

In der vorliegenden Schrift sind fünf Vorträge zusammengefaßt, welche Arrhenius im März 1911 an der Universität Paris über folgende Gegenstände gehalten hat: Die molekularkinetische Theorie, Die Suspensionen und die Erscheinungen der Adsorption, Die freie Energie, Die Atmosphären der Planeten, Die physikalischen Verhältnisse auf dem Planeten Mars. Der Vielseitigkeit der Schrift entspricht der reiche Inhalt des einzelnen Vortrags. Arrhenius berücksichtigt überall die Einzelarbeiten bis in die neueste Zeit, gibt in angenehmer Objektivität eine klare, kurze Übersicht über sie und weiß sie durch eine geistvolle Darstellung in eine interessante Beleuchtung zu rücken. In dem ersten Vortrag behandelt er zunächst die Bedeutung der Brownschen Bewegung für die experimentelle Bestätigung unserer Anschauungen vom thermodynamischen Zustand der Gase und darnach die Bestimmung des elektrischen Elementarquantums. Im zweiten Vortrag gibt er nach einer Einleitung über die Begriffe der Suspensionen und Kolloide eine meisterhafte elegante Diskussion der über die Adsorptionserscheinungen vorliegenden Beobachtungen auf Grund einer von ihm aufgestellten Differentialgleichung. In welcher Art seine zwei astrophysikalischen Vorträge gehalten sind, ist bereits an früherer Stelle dieses Jahrbuchs (**9**, 137, 1912) für den Fall des einen (Atmosphären der Planeten) besprochen worden.

P. Gruner, Kurzes Lehrbuch der Radioaktivität, zweite, vollständig umgearbeitete Auflage von „Die radioaktiven Substanzen und die Theorie des Atomzerfalls", 119 S., A. Francke, Bern 1911, Preis 2,50 M.

Das vorliegende Buch soll „in erster Linie eine Einführung in das Studium der Radioaktivität bilden und, von elementaren, physikalischen Vorkenntnissen ausgehend, allmählich in die schwierigeren Probleme der radioaktiven Umwandlungen überleiten, immer in möglichst einfacher, leichtverständlicher und doch knapper Form". Diese Aufgabe, welche der Verfasser seinem Buche stellte, hat er in ausgezeichneter Weise gelöst. Das Buch liest sich mühelos, in anregender Sprache trägt es seinen Stoff wohlgeordnet und durchgearbeitet vor; es darf unter den zahlreichen radiologischen Lehrbüchern einen Platz in der vordersten Reihe beanspruchen. Seine Einteilung ist folgende. I. Historische Einleitung. II. Die Strahlungen. III. Der radioaktive Umwandlungsprozeß. IV. Die radioaktiven Substanzen. V. Anhang (Die Meßmethoden der Radioaktivität, Tabelle der radioaktiven Substanzen, Literaturverzeichnis).

K. Jellinek, Physikalische Chemie der homogenen und heterogenen Gasreaktionen unter besonderer Berücksichtigung der Strahlungs- und Quantenlehre, sowie des Nernstschen Theorems, 844 S. mit 221 Abbildungen und 104 Tabellen, S. Hirzel, Leipzig 1913, Preis 30 M.

„Die physikalische Chemie wird sich wohl am besten definieren lassen als die Wissenschaft, welche die physikalischen Prinzipien auf die chemischen Erscheinungen anwendet, d. h. die komplizierteren chemischen Erscheinungen auf die einfacheren, klarer erkannten physikalischen zurückführt. Dementsprechend wird es für den physikalischen Chemiker wichtig sein, die bewegenden modernen Ideen der Physik, sofern sie Berührung mit der Chemie haben, kennen zu lernen und für sein Gebiet fruchtbar zu machen".

„Das vorliegende Werk über physikalische Chemie der Gasreaktionen macht es sich nun zur Aufgabe, das sehr klar erkannte und vielfach bearbeitete Gebiet der Gasreaktionen einerseits vom Standpunkt der modernen Theorien zu beleuchten und andererseits die letzteren, soweit sie für den physikalischen Chemiker Interesse haben, an diesem Gebiet zu demonstrieren."

Diese der Einleitung des vorliegenden Buches entnommenen Sätze charakterisieren den wissenschaftlichen Standpunkt seines Verfassers sowie die Aufgabe, welche er sich in ihm gestellt hat. Deren Lösung ist Jellinek in vortrefflicher Weise gelungen. Mit außerordentlichem Fleiß hat er auf Grund einer bewundernswerten Kenntnis der umfangreichen Literatur ein modern gewordenes Gebiet der physikalischen Chemie eingehend sowohl nach der experimentellen wie vor allem nach der theoretischen Seite bearbeitet. In der Auswahl und formalen Behandlung richtet sich das Buch in erster Linie nach den Bedürfnissen des physikalischen Chemikers, doch wird auch der Physiker zahlreiche Abschnitte mit Vorteil für seine Zwecke nachlesen, andererseits wird der reine Chemiker für die geschickte Zusammenstellung und theoretische Ordnung von chemischem Beobachtungsmaterial auf dem Gebiete der Gasreaktionen dankbar sein.

Wie Jellinek selbst hervorhebt und begründet, hat er der Theorie und der experimentellen Analyse der Wärmestrahlung einen breiten Raum gewährt. Diese Theorie allein umfaßt in seinem Buch 171 Seiten, sie holt weit aus, indem sie z. B. sogar die Maxwellschen Gleichungen zur Behandlung des Strahlungsdrucks heranzieht. Auf weiteren 120 Seiten wird der Zusammenhang zwischen der Theorie der Wärmestrahlung und der Theorie der spezifischen Wärmen, der Reaktionswärme, der Temperatur und des Nernstschen Wärmesatzes behandelt; aus dem experimentellen Teil seien folgende Abschnitte erwähnt: Experimentelles zur Wärmestrahlung, Bestimmung molekularer Schwingungen mit Hilfe von Strahlungsmethoden, Temperaturmessungen, Messung von spezifischen Wärmen und Wärmetönungen.

Die Anlage des Buches wird aus folgenden Kapitelüberschriften ersichtlich: 1. Statik (Thermodynamik) der Gasreaktionen (711 S.), 2. Kinetik der Gasreaktionen (35 S.), 3. Elektrochemie der Gasreaktionen (46 S.), 4. Photochemie der Gasreaktionen (22 S.). Im theoretischen Teil des umfangreichen ersten Kapitels gehen den bereits erwähnten der Wärmestrahlung gewidmeten Abschnitten folgende voran: I. Die beiden Hauptsätze der Wärmetheorie (26 S.), II. Statik der Gasreaktionen, behandelt mit Hilfe anschaulicher, reversibler Kreisprozesse (66 S.), III. Statik der Gasreak-

tionen, behandelt mit Hilfe der Entropie und der von ihr abgeleiteten Funktionen (100 S.).

M. Weidig, Radioaktive Wässer in Sachsen. IV. Teil, 359 S., Craz & Gerlach, Freiberg i. S., Preis 6 M.

Die vorliegende Schrift bildet den IV. Teil der großzügig von C. Schiffner angelegten systematischen Untersuchungen über die radioaktiven Wässer in Sachsen (I. Teil von C. Schiffner, II. Teil von C. Schiffner und M. Weidig, III. Teil von C. Schiffner und R. Friedrich). In diesem IV. Teil ist hier besonders das Eibenstöcker Granitmassiv, die Lausitz, die Granitgebiete von Kirchberg und Bergen-Lauterbach, sowie die Gegend von Sohl-Brambach-Schönberg behandelt. Bei der Untersuchung der hier vorkommenden Quellwässer sind überall die geologischen und bergbaulichen Verhältnisse berücksichtigt worden.

Es existiert kein weiterer Zyklus von so ausgedehnten und eingehenden Untersuchungen der radioaktiven Wässer eines Landes wie derjenige von Schiffner und Weidig. In der Systematik und in der Ergänzung dieser Untersuchungen nach der geologischen Seite liegt ihr großer wissenschaftlicher Wert, und es steht zu erwarten, daß sich aus ihnen auch Anwendungen von praktischem Wert gewinnen lassen.

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

H. St. Allen, The photoelectric behaviour of iron in the active and passive state. Proc. Roy. Soc. **88**, 70—74, 1913.

S. H. Anderson, Ionization of potassium vapor by ultraviolet light. Phys. Rev. **1**, 233—236, 1913.

H. J. van der Bijl, Zur Bestimmung der Ionenbeweglichkeit in dichten Medien. Verh. d. D. Phys. Ges. **155**, 210—218, 1913.

H. J. van der Bijl, Über langsame Ionen in flüssigen Dielektriken. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 210—218, 1913.

C. Christiansen, Elektrizitätserregung beim Zerspritzen von Flüssigkeiten (Balloelektrizität). Ann. d. Phys. **40**, 107—137, 233—248, 1913.

H. L. Cooke and **O. W. Richardson,** The absorption of heat produced by the emission of ions from hot bodies. Phil. Mag. **25**, 624—643, 1913.

D. W. Cornelius, The velocity of electrons in the photoelectric effect as a function of the wave lengths of the light. Phys. Rev. **1**, 16—34, 1913.

L. Dunoyer, Recherches sur la conductibilité de la vapeur de sodium et la décharge disruptive à travers cette vapeur. Ann. chim. phys. **27**, 494—553, 1912.

J. Franck u. **G. Hertz,** Messung der Ionisierungsspannung in verschiedenen Gasen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 34—44, 1913.

Gouy, Sur les gaz spontanément ionisés. C. R. **155**, 1464—1465, 1912.

F. Horton, The ionization produced by platinum and by certain salts when heated. Proc. Roy. Soc. **88**, 117—146, 1913.

A. L. Hughes, On the photoelectric effect in some compounds. Phil. Mag. **25**, 332, 1913.

P. J. Kirkby and **J. E. Marsh,** Some electrical and chemical effects of the explosion of azoimide. Proc. Roy. Soc. **88**, 90—99, 1913.

F. Lebeau, Recherches sur l'ionisation par les rayons *X*. Journ. de phys. **3**, 111—123, 1913.

R. Lehnhardt, Über Ionenadsorption an fallenden Tropfen und Stahlkugeln. 46 S. Diss. Berlin 1913.

P. Lenard, Über Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger. I. Ann. d. Phys. **40**, 393—437, 1913.

M. Lewitskaya, Theorie der Ionisierung eines Gases durch Stoß. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, phys. T., Abt. II, 303—307, 333—340, 1912.

G. Moreau, Recherches sur la masse et la mobilité de l'ion positif d'une flamme. Ann. chim. phys. **27**, 543—559, 1912.

A. Partzsch, Zur Theorie des lichtelektrischen Stromes in Gasen. Ann. d. Phys. **40**, 157—193, 1913.

A. Partzsch u. **W. Hallwachs,** Über das Reflexionsvermögen dünner Metallschichten, sowie longitudinale Wirkung und Eindringungstiefe bei der Lichtelektrizität. Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. **64**, 147—166, 1912.

S. J. Plimpton, The recombination of ions produced by Röntgen rays. Phil. Mag. **25**, 65—81, 1913; Sill. Journ. **35**, 39—53, 1913.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Über lichtelektrische Elektronenemission des *Ca*. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 111—122, 1913.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Der selektive Photoeffekt, bezogen auf absorbierte Lichtenergie. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 173—185, 1913.

G. Reboul, Der Hertz-Hallwachssche Effekt und die Absorption des Lichtes. Le Rad. **9**, 400—404, 1912.

J. Robinson, The photoelectric properties of thin films of platinum. II. Phil. Mag. **25**, 115—132, 1913.

J. Roux, Loi de Stokes et charge de l'électron. C. R. **155**, 1490—1493, 1912.

W. A. D. Rudge, On the electrification associated with dust-clouds. Phil. Mag. **25**, 481—494, 1913.

H. Schmidt, Über das Leuchten und die ionisierende Wirkung inaktiver, mit Phosphordampf gesättigter Gase. Phys. Zeitschr. **14**, 120—123, 1913.

D. M. Shaw, Emission of particles by heated metals. Nat. **90**, 594, 1913.

Ch. Sheard, The ionization produced by heated salts. Phil. Mag. **25**, 370 bis 389, 1913.

G. W. Todd, Further experiments on the mobility of the positive ion at low pressures. Phil. Mag. **25**, 163—171, 1913.

A. Zaroubine, Das Gesetz der Superposition und neue Experimente über Dielektrika, die von Becquerelstrahlen ionisiert werden. Le Rad. **9**, 385—395, 1912.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

E. Branly, Conductibilité intermittente des minces couches diélectriques. Ann. chim. phys. **28**, 347—356, 1913.

E. Bouty, La polarisation diélectrique de la paroi et les mesures de cohésion diélectrique; le retard d'effluve. C. R. **156**, 25—28, 1913.

W. G. Cady, Über einige Erscheinungen an der Anode bei Gasentladungen. Phys. Zeitschr. **14**, 296—302, 1913.

J. N. Collie, H. S. Patterson, On the appearance of helium and neon in vacuum tubes. Nat. **90**, 699, 1913.

J. N. Collie and **H. S. Patterson,** The presence of neon in hydrogen after

the passage of the electric discharge through the latter at low pressures. Journ. chem. soc. **108**, 419—426, 1913.

W. Duane, The effect of a magnetic field on ionization currents. Sill. Journ. **35**, 121—132, 1913.

W. Duane, Die Wirkung eines Magnetfeldes auf Ionisationsströme. Le Rad. **9**, 342—347, 1912.

L. Dunoyer, Recherches sur la conductibilité de la vapeur de sodium et la décharge disruptive à travers cette vapeur. Ann. chim. phys. **27**, 494—553, 1912.

R. F. Earhart, Some characteristic curves for gases at low pressures. Phys. Rev. **1**, 85—95, 1913.

H. Greinacher, Über wandernde Lichtbögen (Hörnerblitzableiter) und verwandte Erscheinungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 123—133, 1913.

B. Hodgson, Temperature of the cathode and anode in a Geissler tube. Phil. Mag. **25**, 453—461, 1913.

S. R. Milner, On the current potential curves of the oscillating spark. Phil. Mag. **25**, 660, 1913.

R. de Muynck, Entladungspotential zwischen einem Draht und einer Kugel Ann. soc. scient. Bruxelles **36**, 168—174, 1912.

F. W. Peek jr., Gesetz der Koronabildung und die dielektrischen Eigenschaften der Luft. Elektrot. Zeitschr. **34**, 298—301, 1913.

R. A. Porter, Dynamische Charakteristiken der Wehneltschen Ventilröhre. Ann. d. Phys. **40**, 561—601, 1913.

K. Przibram, Die Büschelentladung im Chlor und die Beziehung zwischen Büschelentladung und Ionenbeweglichkeit. Wien. Ber. **121**, 2163 bis 2168, 1912.

E. Riecke, Bemerkung zu dem Problem der Schichtung in Geißlerschen Röhren. Phys. Zeitschr. **14**, 230, 1913.

J. J. Thomson, On the appearance of helium and neon in vacuum tubes. Nat. **90**, 645—647, 1913.

J. J. Thomson, On the appearance of helium and neon in vacuum tubes. Science **37**, 360—364, 1913.

H. E. Watson, Some experiments on the electrical discharge in helium and neon. Proc. Cambr. Phil. Soc. **17**, 90—107, 1913.

A. Wehnelt, Die Stromverteilung an Kathoden von Entladungsröhren. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 47—52, 1913.

A. Wehnelt, Disruptive Entladungen beim Zusammentreffen zweier geschichteter positiver Lichtsäulen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 140 bis 142, 1913.

3. Elektrische Strahlen.

B. Bianu, Sur le rayonnement secondaire produit par les rayons α. C. R. **156**, 785—788, 1913.

J. Chadwick, The excitation of γ-rays by α-rays. Phil. Mag. **25**, 193 bis 197, 1913.

J. Danysz, Über die β-Strahlen des Radiums B, C, D, E. Le Rad. **10**, 4—6, 1913.

J. Danysz and **W. Duane,** On the electric charges of the α- and β-rays. Sill. Journ. **35,** 295—307, 1913.

J. Danysz u. **W. Duane,** Über die elektrischen Ladungen der α- und β-Strahlen. Le Rad. **9,** 417—421, 1912.

D. C. H. Florance, A study of the ionization produced by β- and γ-rays at high pressures. Phil. Mag. **25,** 172—183, 1913.

H. Geiger u. **E. Marsden,** Die Zerstreuungsgesetze der α-Strahlen bei großen Ablenkungswinkeln. Wien. Ber. **121,** 2361—2389, 1912.

H. Geiger and **E. Marsden,** The laws of deflexion of α-particles through large angles. Phil. Mag. **25,** 604—623, 1913.

K. Glimme u. **J. Koenigsberger,** Absorption, Dissoziation und Trägerbildung bei Kanalstrahlen. Heidelb. Ber. 1913, Nr. 3.

P. Lenard, Kinetische Theorie der positiven Strahlen. Heidelb. Ber. 1913, Nr. 4.

E. Marsden and **H. Richardson,** The retardation of α-particles by metals. Phil. Mag. **25,** 184—193, 1913.

O. W. Richardson, The asymmetric emission of secondary rays. Phil. Mag. **25,** 144—150, 1913.

A. Righi, Nuove esperienze di rotazione ionomagnetica. Lincei Rend. **21,** 737—739, 1913.

St. Rudberg, Ist der Absorptionskoeffizient der Kathodenstrahlen von dem Kathodenmateriale abhängig? Arkiv f. Mat., Astron. och Fys. **8,** Nr. 6, 1912.

R. Seeliger, Bemerkungen über den Energieverlust von Elektronen beim Zusammenstoß mit Gasmolekeln. Münch. Ber. **1912,** 375—380.

J. Stark, A. Fischer u. **H. Kirschbaum,** Das Spektrum des einwertigen und das Spektrum des zweiwertigen Heliumatomions in den Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **40,** 499—451, 1913.

4. Die Ionen in Metallen.

H. Altertum, Über den Halleffekt bei tiefen Temperaturen. Nachtrag. Ann. d. Phys. **40,** 391—392, 1913.

A. Baltruszajtis, Über den elektrischen Widerstand des flüssigen und festen Quecksilbers. Krak. Anz. **1912,** 888—898.

J. Becquerel, L. Moutout et **W. Wright,** Sur le phénomène de Hall dans l'antimoine. C. R. **156,** 463—466, 1913.

K. Bornemann u. **G. v. Rauschenplat,** Die elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen im flüssigen Zustande. Metallurgie **9,** 473—486, 1912.

A. L. Clark, Study of resistance of carbon contacts. Phys. Rev. **1,** 50 bis 55, 1913.

P. Collet, Sur la conductibilité électrique du tellure. C. R. **156,** 943 bis 945, 1913.

F. Credner, Über die Veränderungen des galvanischen Widerstandes, welche man beim Ziehen und Tordieren von Drähten und beim Erwärmen gezogener und tordierter Drähte beobachtet; untersucht an Drähten aus

Gold, Silber, Kupfer, Nickel und Eisen. Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 457—503, 1913.

P. Goerens, Über den Einfluß der Kaltformgebung und des nachfolgenden Ausglühens auf die Eigenschaften von Eisen und Stahl. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 251—276, 1913.

E. Grüneisen, Über den Einfluß von Temperatur und Druck auf den elektrischen Widerstand der Metalle. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 186 bis 200, 1913.

S. Hilpert u. **F. Herrmann,** Über die thermoelektrischen Eigenschaften einiger irreversibler Nickel- und Manganstahle. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 215—219, 1913.

J. Koenigsberger u. **G. Gottstein,** Über den Halleffekt. Phys. Zeitschr. **14**, 232—237, 1913.

H. A. Lorentz, Anwendung der kinetischen Theorien auf Elektronenbewegung. Phys. Zeitschr. **14**, 263—264, 1913.

G. Meslin, Sur les couples thermo-électriques. Ann. chim. phys. **28**, 356 bis 368, 1913.

E. F. Northrup and **V. A. Suydam,** Resistivity of a few metals through a wide range of temperature. Journ. Franklin Inst. **175**, 153—161, 1913.

E. Oosterhuis, Sur l'effet Peltier et le couple thermoélectrique fer-mercure. Arch. Néerl. **2**, 7—38, 1912.

N. Puschin u. **E. Dischler,** Die elektrische Leitfähigkeit der Kupfer-Arsenlegierungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **80**, 65—70, 1913.

D. E. Roberts, Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung auf den Gleichstromwiderstand des Graphits. Ann. d. Phys. **40**, 453—472, 1913.

P. Senepa, Sur les forces thermomagnétiques des métaux. Arch. sc. phys. et nat. **35**, 57—63, 1913.

A. N. Shaw, On the charged surface layers in contact potential phenomena between metals. Phil. Mag. **25**, 241—256, 1913.

F. Streintz, Über die Elektrizitätsleitung in dunkelfarbigen Metallverbindungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 221—251, 1913.

A. Wesely, Über den Widerstand zwischen Metall und Kristall an ebenen Grenzflächen. III. Mitteilung. Phys. Zeitschr. **14**, 76—81, 1913.

W. Wien, Zur Theorie der elektrischen Leitung in Metallen. Berl. Ber. **1913**, 184—200.

5. Ionisation in Elektrolyten.

R. Ambronn, Über die elektrische Leitfähigkeit von Glas und Bergkristall. Phys. Zeitschr. **14**, 112—118, 1913.

W. R. Bousfield, Ionization and the law of mass action. Journ. chem. soc. **103**, 307—317, 1913.

E. Cohen, Der Einfluß hohen Druckes auf die Gültigkeit des ersten Faradayschen Gesetzes. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 132—133, 1913.

C. Drucker, M. Tarle u. **L. Gomez,** Die Beweglichkeit des Bromions in Wasser. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 8—11, 1913.

J. Fischler, Über molekulare Leitfähigkeit und innere Reibung in Ge-

mischen von Methylalkohol bzw. Azeton mit Benzol und Nitrobenzol. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 126—132, 1913.

E. Grimsehl, Vorgänge bei der Elektrolyse. Phys. Zeitschr. **14**, 81, 1913.

G. N. Lewis, Die Aktivität der Ionen und der Dissoziationsgrad starker Elektrolyte. Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1631—1644, 1913.

St. J. Lloyd, Conductivity maxima in glycerine. Journ. phys. chem. **17**, 264—267, 1913.

R. Lorenz, Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. VI. Über das Leitvermögen des reinen Wassers. Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 612—620, 1913.

J. A. Muller, Sur le mode d'ionisation de l'acide sulfurique en solution aqueuse étendue. C. R. **155**, 1499—1502, 1912.

U. Pratolongo, Sulle soluzioni citrofosfatiche. II. La conduttività elettrica delle soluzioni acquose di acido citrico e fosforico. Lincei Rend. **22**, 86—90, 1913.

P. Ch. Rây and **N. Dhar**, Equivalent conductivity and ionization of nitrites. Journ. Chem. Soc. **103**, 10—18, 1913.

G. Schulze, Bestimmung des Dissoziationsgrades von geschmolzenem Chlorsilber und Bromsilber. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 122—126, 1913.

L. J. Shaw, Studies of the electrical conductance of non-aqueous solutions. Journ. phys. chem. **17**, 162—176, 1913.

S. W. J. Smith and **H. Moss**, The resistance of electrolytes. Proc. Phys. Soc. London **25**, 133—145, 1913.

W. S. Tucker, The electrical conductivity and fluidity of strong solutions. Proc. Phys. Soc. London **25**, 111—124, 1913.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

D. L. Chapman, A contribution to the theory of electrocapillarity. Phil. Mag. **25**, 475—481, 1913.

A. C. Cumming, The elimination of potential due to liquid contact. II. A simple equation for the calculation of the diffusion potential. Trans. Faraday Soc. **8**, 86—93, 1913.

K. Fajans, Über eine Beziehung zwischen der Art einer radioaktiven Umwandlung und dem elektrochemischen Verhalten der betreffenden Radioelemente. Phys. Zeitschr. **14**, 131—136, 1913.

J. Gróh, Beiträge zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Oxydationspotential und Oxydationsgeschwindigkeit. Zeitschr. f. phys. Chem. **81**, 695—717, 1913.

A. Grumbach, Retard de l'électrolyse sur la force électromotrice polarisante. C. R. **156**, 542—543, 1913.

J. Guyot, Sur les différences de potentiel de contact apparentes entre un métal et des solutions électrolytiques. C. R. **156**, 220—222, 1913.

K. F. Herzfeld, Zur Elektrochemie äußerst verdünnter Lösungen, insbesondere radioaktiver Stoffe. Phys. Zeitschr. **14**, 29—32, 1913.

G. v. Hevesy, Die Spannungsreihe der Radioelemente. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 291—295, 1913.

L. W. Öholm, Untersuchungen über das elektromotorische Verhalten einiger Kadmiumelemente. Acta Soc. Fenn. **41**, Nr. 1, 1912.

J. N. Pring, Über einige Faktoren, welche die kathodische Überspannung bestimmen. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 255—262, 1913.

A. P. Roshdestwensky and **W. C. Mc. C. Lewis,** Electrocapillary pulsation of a mercury meniscus. Trans. Faraday Soc. **8**, 220—231, 1912.

F. Sanford, On the nature of the Volta effect. Phys. Rev. **35**, 484—489, 1912.

U. Sborgi, Über das anodische Verhalten des Niobs. Gazz. chim. ital. **42**, 331—345, 1912.

U. Sborgi, Über das anodische Verhalten des Urans. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 115—117, 1913.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

W. Behrens u. **E. Hecke,** Über die geradlinige Bewegung des Bornschen starren Elektrons. Gött. Nachr. **1912**, 849—860.

C. G. Darwin, On some orbits of an electron. Phil. Mag. **25**, 201—210, 1913.

L. Décombe, Théorie électronique de la gravitation. C. R. **156**, 940—943, 1913.

J. Duclaux, Sur les éléments d'énergie. C. R. **156**, 142—144, 1913.

J. Kunz, Détermination théorique de la variation de la masse de l'électron en fonction de la vitesse. Arch. sc. phys. et nat. **35**, 28—39, 1913.

H. A. Lorentz, Sur la théorie des éléments d'énergie. Arch. Néerl. **2**, 176 bis 191, 1912.

H. A. Lorentz, Sur la masse de l'énergie. Arch. Néerl. **2**, 139—153, 1912.

G. Mie, Grundlagen einer Theorie der Materie. (Dritte Mitteilung, Schluß.) Ann. d. Phys. **40**, 1—66, 1913.

M. Planck, Über das Gleichgewicht zwischen Oszillatoren, freien Elektronen und strahlender Wärme. Berl. Ber. **1913**, 350—363.

J. Roux, Loi de Stokes et charge de l'électron. C. R. **155**, 1490—1493, 1912.

O. Sackur, Die universelle Bedeutung des sogenannten elementaren Wirkungsquantums. Ann. d. Phys. **40**, 67—86, 1912.

A. Schidlof et **J. Murzynowska,** Sur l'application de la loi de Stokes à la chute de très petites gouttes et à la détermination de la charge de l'électron. C. R. **156**, 304—307, 1913.

C. Störmer, Mouvement d'une particule électrisée dans un champ magnétique. Réponse à M. Richard Birkeland. Arch. sc. phys. et nat. **34**, 449—450, 1912.

J. D. van der Waals jr., Energie et masse. Arch. Néerl. **2**, 154—175. 1912.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

G. L. Addenbrooke, The properties of dielectrics in alternating-current fields. Electric. **70**, 673—676, 1913.

E. Feytis, Sur les propriétés magnétiques de quelques hydrates solides de cuivre et du chrome. C. R. **156**, 886—889, 1913.

P. Goerens, Über den Einfluß der Kaltformgebung und des nachfolgenden Ausglühens auf die Eigenschaften von Eisen und Stahl. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 251—276, 1913.

E. Gumlich, Magnetische Eigenschaften von Eisen-Kohlenstoff- und Eisen-Siliziumlegierungen. Mit mikrographischen Untersuchungen von P. Goerens. Ferrum **10**, 33—44, 1912.

W. J. de Haas u. **P. Drapier,** Zur Messung der absoluten Suszeptibilität von Flüssigkeiten. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 92, 1913.

E. Holm, Über Magnetismus und Molekularzustand. Erste Mitteilung. Arkiv f. Mat., Astron. och Fys. **8**, Nr. 16, 1912.

K. Honda u. **H. Takagi,** Über die Suszeptibilität des Eisens, Stahles, Nickels und Kobalts bei höheren Temperaturen. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **6**, 314—325, 1912.

K. Honda u. **F. Soné,** Die Suszeptibilität der binären Legierungen. Erste Mitteilung: Antimon-, Wismut- und Antimon-Zinklegierungen. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **7**, 11—16, 1913.

D. Hurmuzescu, Magnetostriction. Instabilité moléculaire. Bull. Bucarest **1**, 140—145, 1913.

H. A. Lorentz, Quelques remarques sur la théorie du magnétisme. Arch. Teyler **1**, 75—86, 1912.

P. L. Mercanton, Ébroulements mécaniques et résidu diélectrique. Arch. sc. phys. et nat. **35**, 48—56, 1913.

A. Occhialini e **E. Bodareu,** La costante dielettrica dell' aria fino a 200 atmosfere. Cim. **5**, 15—40, 1913.

A. E. Oxley, The variation of magnetic susceptibility with temperature. II. On aqueous solutions. Proc. Cambr. Soc. **17**, 65—89, 1913.

P. Pascal, Remarques sur l'addivité du diamagnétisme en combinaison. C. R. **156**, 323—325, 1913.

A. Perrier et **H. K. Onnes,** La susceptibilité initiale du nickel aux très basses températures. Arch. sc. phys. et nat. **34**, 522—534, 1912.

A. Piccard, Le coefficient d'aimantation de l'eau et de l'oxygène. Arch. sc. phys. et nat. **35**, 209—231, 1913.

A. Piccard, La constitution de l'eau et la variation thermique de son aimantation. C. R. **155**, 1497—1499, 1912.

St. Procopiu, Détermination du moment magnétique moléculaire par la théorie des quanta de M. Planck. Bull. Bucarest **1**, 151—157, 1913.

L. Pungs, Untersuchungen über das dielektrische Verhalten flüssiger Isolierstoffe bei hohen Wechselspannungen. Arch. f. Elektrot. **1**, 329 bis 344, 1912.

G. Quincke, Über Brechung elektrischer Strahlen und elektrische Schaumwände. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 96—101, 1913.

E. Schreiber, Über die Nachwirkungen bei dielektrischer Erregung. 96 S. Diss. Göttingen 1912.

P. Sève, Mesure du coefficient d'aimantation de l'eau. Ann. chim. phys. **27**, 189—244, 425—493, 1912.

P. Sève, Détermination du coefficient d'aimantation de l'eau. Journ. de phys. **3**, 8—29, 1913.

G. Vallauri, Su l'applicazione della teoria del Weiss al calcolo de lavoro di isteresi nelle sostanze ferromagnetiche. Cim. **5**, 41—46, 1913.

G. Vallauri, Zur Weißschen Theorie der Hysteresis der ferromagnetischen Substanzen. Phys. Zeitschr. **14**, 118—120, 1913.

K. W. Wagner, Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 45—46, 1913.

P. Walden, Über die Dielektrizität gelöster Salze. II. Teil. Bull. Petersburg **1912**, 1055—1086.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

H. Ambronn, Über die Dispersion und Doppelbrechung in den Mischkristallen von Strontium und Bleidithionat. Zeitschr. f. Krist. **52**, 48 bis 57, 1913.

E. van Aubel, Über den Brechungsquotienten von Stoffen bei ihrer kritischen Temperatur. Phys. Zeitschr. **14**, 302—303, 1913.

Ch. Baestlein, Untersuchungen über Brechungskoeffizienten flüssiger Kristalle. 32 S. Diss. Halle 1912.

E. C. C. Baly and **F. O. Rice,** Chemical reactivity and absorption. Part II. The variation of absorption with concentration. Journ. Chem. Soc. **103**, 91—97, 1913.

J. Bielecki et **V. Henri,** Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par l'acétone. C. R. **156**, 884—886, 1913.

J. Bielecki et **V. Henri,** Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les acides et leurs éthers en solution aqueuses et alcooliques. C. R. **156**, 550—552, 1913.

J. Bielecki et **V. Henri,** Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les acides gras et leurs éthers isomères. C. R. **155**, 1617—1620, 1912.

J. de Boissoudy, Sur la loi du rayonnement noir et la théorie des quanta. C. R. **156**, 765—768, 1913.

P. J. Brannigan, A. K. Macbeth and **A. W. Stewart,** The absorption spectra of substances containing labile hydrogen atoms. Journ. chem. soc. **103**, 406—419, 1913.

M. Brillouin, Sur la théorie du rayonnement noir. C. R. **156**, 124—126, 301—304, 1913.

E. Buckingham, On the deduction of Wien's displacement law. Bull. Bur. of Stand. **8**, 545—557, 1912.

W. W. Coblentz, The constants of spectral radiation of a uniformly heated enclosure or so-called black body. Journ. Wash. Acad. **3**, 10—14, 1913.

O. M. Corbino, The double refraction produced by the distortions of electric bodies according to Volterras theory. Nat. **90**, 540—541, 1913.

E. Deussen, Berichtigung zu meinen beiden Mitteilungen über Rotationsdispersion. Journ. f. prakt. Chem. **87**, 96, 1913.

K. G. Falk, Die Änderung des Brechungsindex mit der Temperatur. III. Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 504—509, 1913.

K. Försterling u. **V. Freedericksz,** Die optischen Konstanten einiger Metalle im Ultrarot. Ann. d. Phys. **40**, 201—232, 1913.

W. S. Gripenberg, Der Brechungsindex des kristallinischen Selens. Phys. Zeitschr. **14**, 123—124, 1913.

J. S. Guy, E. J. Schaeffer u. **H. C. Jones,** Die Änderung der Absorption des Lichtes durch Wasser infolge der Gegenwart stark hydrierter Salze, nachgewiesen mit Hilfe des Radiomikrometers. — Ein neuer Beweis für die Solvattheorie der Lösungen. Phys. Zeitschr. **14**, 278—288, 1913.

D. Hilbert, Begründung der elementaren Strahlungstheorie. Gött. Nachr. **1912**, 773—789.

H. C. Jones u. **J. S. Guy,** Die Absorptionsspektren von Lösungen unter dem Einfluß von Temperatur und Verdünnung. Eine quantitative Untersuchung über Absorptionsspektren mittels des Radiomikrometers. Amer. Chem. Journ. **49**, 1—46, 1913.

H. B. Keene, A determination of the radiation constant. Proc. Roy. Soc. **88**, 49—60, 1913.

S. B. Mc Laren, The theory of radiation. Phil. Mag. **25**, 43—56, 1913.

R. Luther u. **A. Nikolopulos,** Über die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und der Konstitution der komplexen Kobaltamminsalze. Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 361—378, 1913.

A. Mazzucchelli, Ancora su una formula per l'indize di rifrazione dei miscugli binarii. Lincei Rend. **21**, 701—707, 1912.

A. Mazzucchelli e **O. G. d'Alceo,** Spettri di assorbimento di alcuni sali uranilici. Lincei Rend. **20**, 850—854, 1912; **22**, 41—43, 1913.

Massol et **Faucon,** Sur les spectres d'absorption du rouge à l'extrême ultraviolet de la fluorescéïne, de l'éosine, de l'érythrosine et du rose bengale. Bull. soc. chim. **13**, 217—221, 1913.

Th. R. Merton, The form of extinction curves: cobalt nitrate solutions. Journ. chem. soc. **103**, 249—252, 1913.

Th. R. Merton, The photography of absorption spectra. Journ. Chem. Soc. **103**, 124—127, 1913.

Th. St. Patterson, An attempt to harmonise, qualitatively, the relation between temperature and rotation for light of all refrangibilities of certain active substances, both in the homogeneous state and in solution. Journ. chem. soc. **103**, 145—177, 1913.

J. E. Purvis and **N. P. Mc Clelland,** The absorption spectra of simple aliphatic substances in solutions and as vapours. II. Unsaturated aldehydes and ketones. Journ. chem. soc. **103**, 433—444, 1913.

W. Romanoff, Über selektive Absorption elektromagnetischer Wellen. Ann. d. Phys. **40**, 281—296, 1913.

H. Rupe, Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das

Drehungsvermögen optisch-inaktiver Substanzen. IV. u. V. Lieb. Ann. **395**, 87—148, 1913.

J. Stark, W. Steubing, C. J. Enklaar u. **P. Lipp,** Die ultravioletten Absorptionsbanden der wechselseitigen Bindung von Kohlenstoffatomen. I. Methodik, Äthylenbindung. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 139—174, 1913.

J. Stark u. **P. Lipp,** Die ultravioletten Absorptionsbanden der wechselseitigen Bindung von Kohlenstoffatomen. II. Azetylenbindung. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 175—178, 1913.

J. Stark u. **P. Levy,** Die ultravioletten Absorptionsbanden der wechselseitigen Bindung von Kohlenstoffatomen. III. Benzolbindung. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 179—188, 1913.

C. M. Stubbs, A spectrophotometric comparison of the emissivity of solid and liquid copper and of liquid silver at high temperatures with that of a full radiator. Proc. Roy. Soc. **88**, 195—205, 1913.

E. Warburg, G. Leithäuser, E. Hupka u. **C. Müller,** Über die Konstante *c* des Wien-Planckschen Strahlungsgesetzes. Berl. Ber. **1913**, 35—43.

G. Weimer, Die Absorption des Äthylbenzols im Ultravioletten. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 33—53, 1913.

A. G. Worthing, On the deviation from Lambert's cosine law of the emission from tungsten and carbon at glowing temperatures. Astrophys. Journ. **36**, 345—361, 1912.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

Ch. A. Butman, The electron theory of phosphorescence. Phys. Rev. **1**, 154—160, 1913.

H. E. Ives and **M. Luckiesh,** The influence of temperature on the phenomena of phosphorescence in the alkaline earth sulphides. Astrophys. Journ. **36**, 330—343, 1912.

H. E. Ives, Recent advances in our knowledge of cold light. Journ. phys. chem. **17**, 26—32, 1913.

H. Kauffmann, Betrachtungen über die Fluoreszenztheorie des Herrn J. Stark. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 192—196, 1913.

J. Stark, Notiz zu diesen Betrachtungen des Herrn H. Kauffmann. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 196—197, 1913.

H. Kauffmann, Bemerkung zu vorstehender Notiz des Herrn J. Stark, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 197, 1913.

H. Ley u. **W. Fischer,** Lichtabsorption und Fluoreszenz aliphatischer Säureimide. (Fluoreszenzerscheinungen bei nicht aromatischen Verbindungen. I.) Chem. Ber. **46**, 327—335, 1913.

H. v. Liebig, Die J. Starksche Fluoreszenztheorie. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 117—122, 1913.

H. Schmidt, Über das Leuchten und die ionisierende Wirkung inaktiver, mit Phosphordampf gesättigter Gase. Phys. Zeitschr. **14**, 120—123, 1913.

J. H. Vincent, The production of light by chemical action. Chem. News **107**, 138, 1913.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

M. Boll, Mesure de l'énergie d'une radiation ultraviolette émise par un arc au mercure sous différents régimes. C. R. **156**, 313—314, 1913.

H. Buisson et **Ch. Fabry,** Sur les longueurs d'onde des raies du krypton. C. R. **156**, 945—947, 1913.

J. N. Collie, H. S. Patterson, The spectra of neon, hydrogen and helium. Nat. **91**, 32–33, 1913.

C. Cuthbertson, On the refraction and dispersion of gaseous compounds and the cause of the divergence from additive relations. Phil. Mag. **25**, 592—604, 1913.

W. T. David, Thermal radiation from hot gases. Phil. Mag. **25**, 256 bis 270, 1913.

H. Dember, Über die Bestimmung der Loschmidtschen Zahl durch Messung der Absorption des Sonnenlichtes in der Atmosphäre. Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. **64**, 259—265, 1912.

Ch. Fabry et **H. Buisson,** Sur l'absorption de l'ultraviolet par l'ozone et l'extrémité du spectre solaire. C. R. **156**, 782—785, 1913.

A. Fowler, Observations of the principal and other series of lines in the spectrum of hydrogen. Monthly Nat. Roy. Astron. Soc. **73**, 62—71, 1912.

A. Fowler, The spectra of neon, hydrogen and helium. Nat. **91**, 9—10, 1913.

G. S. Fulcher, Spectra of low potential discharges in air and hydrogen. Astrophys. Journ. **37**, 60—61, 1913.

F. Goos, Standard wave-length in the arc spectrum of iron, reduced to the international unit. II. From λ 5328 to λ 6495. Astrophys. Journ. **37**, 48—59, 1913.

V. Henri et **M. Landau,** Étude de l'absorption des rayons ultraviolets par l'acétylène. C. R. **156**, 697—699, 1913.

E. E. Howson, Band spectra of aluminium, cadmium and zinc. Astrophys. Journ. **36**, 286—292, 1912.

W. H. Julius et **B. J. van der Plaats,** Observations sur la dispersion anomale de la lumière dans les gaz. Arch. Néerl. **2**, 1—6, 1912.

L. V. King, On the scattering and absorption of light in gaseous media, with applications to the intensity of sky radiation. Proc. Roy. Soc. **88**, 83–89, 1913.

F. Klein, Das Bogen- und Funkenspektrum von Blei in I. A ($\lambda = 7228$ bis $\lambda = 2088$). Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 16—30, 1913.

J. Koch, Über die Dispersion gasförmiger Körper im ultravioletten Spektrum. Arkiv f. Mat., Astron. och Fys. **8**, Nr. 20, 1912.

A. Koenig u. **E. Elöd,** Über das Nachleuchten in reinem Stickstoff nach Durchgang elektrischer Entladungen. Phys. Zeitschr. **14**, 165—167, 1913.

R. Ladenburg, Bemerkungen über das Verhältnis von Emissions- und Ab-

sorptionsvermögen leuchtender Gase. Phys. Zeitschr. **14**, 195—198, 1913.

T. van Lohuizen, Reihen in den Spektren von Zinn und Antimon. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 397—414, 1913.

A. Nacken, Über Messungen im Magnesiumspektrum nach internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 54—64, 1913.

H. Nagaoka and **T. Takamine,** Measurements of the relative intensities of the green line of mercury and its satellites. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **7**, 2—10, 1913.

P. G. Nutting, Luminous properties of electrically conducting helium gas. II. Reproducibility. Bull. Bur. of Stand. **8**, 487—494, 1912.

F. Paschen, Intensitätsverteilung im Kanalstrahl-Dopplerstreif. Ann. d. Phys. **40**, 606, 1913.

F. Paschen, Über die Seriensysteme in den Spektren von Zink, Kadmium und Quecksilber. (Erläuterungen.) Ann. d. Phys. **40**, 602—605, 1913.

A. Perot, Longueurs d'onde solaires et mouvements d'électrons. Journ. de phys. **2**, 975—986, 1912.

A. Perot, Sur le mouvement des centres lumineux dans les tubes à hydrogène. C. R. **156**, 132—135, 1913.

A. Perot, Sur certaines particularités de la vitesse des centres lumineux dans les tubes à hydrogène. C. R. **156**, 310—312, 1913.

H. Pettersson, Zur Theorie der Molekularstöße. Phys. Zeitschr. **14**, 109 bis 112, 1913.

J. G. Priest, Wave-lengths of neon. Bull. Bur. of Stand. **8**, 539—544, 1912.

E. Pringsheim, Zur Theorie der Lumineszenz. Phys. Zeitschr. **14**, 129 bis 131, 1913.

F. Reiche, Über die Emission, Absorption und Intensitätsverteilung von Spektrallinien. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 3—21, 1913.

M. La Rosa, Spektraluntersuchungen über den Lichtbogen zwischen Kohlen bei niedrigen Drucken. Ann. d. Phys. **40**, 542—550, 1913.

H. Smith, A spectroscopic study of the electric brush discharge in water and salt solutions. Phil. Mag. **25**, 461—475, 1913.

R. J. Strutt, Duration of luminosity of electric discharge in gases and vapours. Proc. Roy. Soc. **88**, 110—117, 1913.

J. Stark, Bogen- und Funkenlinien (ein- und mehrwertige Linien) in den Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 102—109, 1913.

J. Stark, A. Fischer u. **H. Kirschbaum,** Das Spektrum des einwertigen und das Spektrum des zweiwertigen Heliumatomions in den Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **40**, 499—541, 1913.

H. R. v. Traubenberg, Beiträge zur Strahlung und zur Energieverteilung beim elektrischen Entladungsfunken hoher Frequenz. Ann. d. Phys. **40**, 249—280, 1913.

H. Wilsar, Zur Frage über den Doppler-Effekt der Serienlinien des Sauerstoffs. (Antwort an Herrn Stark.) Phys. Zeitschr. **14**, 308—310, 1913.

R. W. Wood, Die selektive Dispersion des Quecksilberdampfes bei der Absorptionslinie 2536. Phys. Zeitschr. **14**, 191—195, 1913.

R. W. Wood, The selective dispersion of mercury vapour at the 2536 absorption line. Phil. Mag. **25**, 433—439, 1913.

R. W. Wood, Resonanzspektra von Joddampf bei vielfacher Erregung. Phys. Zeitschr. 177—189, 1913.

R. W. Wood, The satellites of the mercury lines. Phil. Mag. **25**, 443 bis 449, 1913.

R. W. Wood, Die Trabanten der Quecksilberlinien. Phys. Zeitschr. **14**, 273—275, 1913.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

H. J. van der Bijl u. **G. Szivessy,** Über das Absorptionsvermögen im elektrischen Felde. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 151—155, 1913.

O. M. Corbino, Ricerche magneto-ottiche. Cim. **4**, 415—425, 1912.

A. Cotton et **H. Mouton,** Biréfringence magnétique et constitution chimique. Ann. chim. phys. **28**, 209—243, 1913.

F. Croze, Nouvelles observations relatives au phénomène de Zeeman dans le spectre de l'hydrogène. C. R. **155**, 1607—1610, 1912.

G. J. Elias, Le phénomène Zeeman des lignes d'émission dans une direction qui fait un angle quelconque avec les lignes de force. Arch. Teyler **1**, 25—28, 1912.

J. M. Graftdijk, Décomposition magnétique des spectres du nickel, du cobalt et du fer. Arch. Néerl. **2**, 192—220, 1912.

C. Gutton, Sur la durée d'établissement de la biréfringence électrique. C. R. **156**, 387—389, 1913.

D. E. Hansen, Über die elektrische Doppelbrechung der Gase. Diss. Berlin 1912.

K. Körner, Die Ritzsche Theorie des normalen Zeemaneffektes. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 69—74, 1913.

K. Körner, Über die Ritzsche Theorie des Zeemaneffektes. 54 S. Diss. Berlin 1913.

H. A. Lorentz, Sur la théorie de l'effet Zeeman observé dans une direction quelconque. Arch. Teyler **1**, 1—24, 1912.

L. de la Rive, Sur l'effet Zeeman longitudinal. Equivalence de la force Biot-Savart et de la force centrifuge composée. Trajectoire de l'électron en coordonnées polaires. Conditions initiales dans le cas de la polarisation rectiligne. Effet Faraday. Arch. sc. phys. et nat. **34**, 489 bis 521, 1912.

J. F. Sirks, Measurements on the ultraviolet magnetic rotation in gases. Proc. Amsterdam **15**, 773—788, 1912.

H. Starke u. **J. Herweg,** Magnetische Drehung und inverser Zeemaneffekt in Quecksilberdampf. Phys. Zeitschr. **14**, 1—5, 1913.

W. Voigt, Über die normalen Zeemaneffekte der Wasserstofflinien. Ann. d. Phys. **40**, 368—380, 1913.

W. Voigt, Über elektrische und magnetische Doppelbrechung. II. Gött. Nachr. **1912**, 832—843.

W. Voigt, Über elektrische und magnetische Doppelbrechung. III. Gött. Nachr. **1912**, 861—878.

G. Wendt, Über die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Spektrallinien desselben Systems im Magnetfeld. Ann. d. Phys. **40**, 607—608, 1913.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

S. J. Allen and **E. J. Lorentz,** On the comparative absorption of γ- and X-rays. Phys. Rev. **1**, 35—49, 1913.

C. G. Barkla and **G. H. Martyn,** An X-ray fringe system. Nat. **90**, 647, 1913.

G. G. Barkla, The photographic effect of X-rays and X-ray spectra. Phil. Mag. **25**, 296—300, 1913.

W. H. Bragg, On the production of fluorescent Röntgen radiation. Phil. Mag. **25**, 657—659, 1913.

W. L. Bragg, The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. Proc. Cambr. Soc. **17**, 43—57, 1913.

J. Chadwick, The excitation of γ-rays by α-rays. Phil. Mag. **25**, 193 bis 197, 1913.

J. Chadwick and **A. S. Russell,** The excitation of γ-rays by the α-rays of ionium and radiothorium. Proc. Roy. Soc. **88**, 217—229, 1913.

J. C. Chapman, A comparison of the spectra of fluorescent Röntgen radiations. Proc. Roy. Soc. **88**, 24—37, 1913.

F. Dessauer, Erzeugung harter Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 246 bis 247, 1913.

D. C. H. Florance, A study of the ionization produced by β- and γ-rays at high pressures. Phil. Mag. **25**, 172—183, 1913.

P. Goby, Une application nouvelle des rayons X: la microradiographie. C. R. **156**, 686—688, 1913.

E. Hupka, W. Steinhaus, Systems of lines obtained by reflection of X-rays Nat. **91**, 10, 1913.

E. Hupka u. **W. Steinhaus,** Erzeugung von Interferenzfransen durch Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 162—163, 1913.

E. Hupka u. **W. Steinhaus,** Beitrag zur Kenntnis der Natur der Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 164—166, 1913.

H. B. Keene, The reflection of X-rays. Nat. **91**, 111, 1913.

L. Mandelstam u. **H. Rohmann,** Reflexion der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 220—222, 1913.

H. Moseley, C. G. Darwin, The reflection of the X-rays. Nat. **90**, 594, 1913.

A. S. Russell, The penetrating power of the γ-rays from radium C. Proc. Roy. Soc. **88**, 75—82, 1913.

W. F. G. Swann, The pulse theory of X-rays, γ-rays and photoelectric rays and the asymmetric emission of β-rays. Phil. Mag. **25**, 534—557, 1913.

D. L. Webster, The theory of the scattering of Röntgen radiation. Phil. Mag. **25**, 234—241, 1913.

R. Whiddington, Note on the Röntgen radiation from cathode particles traversing a gas. Proc. Cambr. Soc. **17**, 144—146, 1913.

G. Wulff, Über die kristallographische Bedeutung der Richtungen der durch eine Kristallplatte gebeugten Röntgenstrahlen. Zeitschr. f. Krist. **52**, 65—67, 1913.

G. Wulff, Über die Kristallröntgenogramme. Phys. Zeitschr. **14**, 217—220, 1913.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

A. Bilecki, Periodisches System und Atomgewichte. Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 249—252, 1913.

W. R. Bousfield, Ionic size in relation to molecular physics, together with a new law relating to the heats of formation of solid, liquid and ionic molecules. Proc. Roy. Soc. **88**, 147—169, 1913.

A. van den Broek, Die Radioelemente, das periodische System und die Konstitution der Atome. Phys. Zeitschr. **14**, 32—41, 1913.

N. R. Campbell, The radioelements and the periodic law. Nat. **91**, 85, 1913.

H. Collins, The structure of some of the elements. Chem. News **107**, 99 bis 100, 1913.

A. Cotton et **H. Mouton,** Biréfringence magnétique et constitution chimique. Ann. chim. phys. **28**, 209—243, 1913.

F. Ephraim, Über die Natur der Nebenvalenzen. II. Metallammoniakverbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **81**, 513—538, 1913.

F. Ephraim, Über die Natur der Nebenvalenzen. III. Existenzgebiete von Nebenvalenzverbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **81**, 539—542, 1913.

K. Fajans, Die Stellung der Radioelemente im periodischen System. Phys. Zeitschr. **14**, 136—142, 1912.

K. Fajans, Die radioaktiven Umwandlungen und das periodische System der Elemente. Chem. Ber. **46**, 422—439, 1913.

K. Fajans, Über eine Beziehung zwischen der Art einer radioaktiven Umwandlung und dem elektrochemischen Verhalten der betreffenden Radioelemente. Phys. Zeitschr. **14**, 131—136, 1913.

E. v. Fedorow, Chemische Molekel und Kristallmolekel. Zeitschr. f. Krist. **52**, 22—43, 1913.

A. Fleck, The periodic system and the radioelements. Chem. News **107**, 95, 1913.

H. S. Fry, Einige Anwendungen des elektronischen Begriffs der positiven und negativen Wertigkeit. V. Absorptionsspektra und dynamische Formeln von Chlor-, Brom- und Jodbenzol. Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 665—687, 1913.

G. H. Hansen, Über einen Zusammenhang zwischen den Atomvolumina der Elemente und ihrer Fähigkeit, Komplexverbindungen zu bilden. Zeitschr. f. anorg. Chem. **79**, 322—326, 1913.

G. v. Hevesy, Die Spannungsreihe der Elemente. (Erste Mitteilung.) Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 291—295, 1913.

G. v. Hevesy, The valency of the radioelements. Phil. Mag. **25**, 390—414, 1913.

G. v. Hevesy, Die Valenz der Radioelemente. Phys. Zeitschr. **14**, 49—62, 1913.

K. K. Järvinen, Über die Molekularattraktion. Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 541—574, 1913.

R. Luther u. **A. Nikolopulos,** Über die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und der Konstitution der komplexen Kobaltamminsalze. Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 361—378, 1913.

A. S. Russell, The periodic system and the radioelements. Chem. News **107**, 49—52, 1913.

A. Schuster, The radioelements and the periodic law. Nat. **91**, 30—31, 1913.

M. Sebaldt, Volumen und Valenz. Zeitschr. f. phys. Chem. **81**, 749—753, 1913.

F. Soddy, The radioelements and the periodic law. Chem. News **107**, 97 bis 99, 1913.

F. Soddy, Die Radioelemente und das periodische Gesetz. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 188—197, 1913.

J. Stark, W. Steubing, C. J. Enklaar u. **P. Lipp,** Die ultravioletten Absorptionsbanden der wechselseitigen Bindung von Kohlenstoffatomen. I. Methodik, Äthylenbindung. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 139—174, 1913.

J. Stark u. **P. Lipp,** Die ultravioletten Absorptionsbanden der wechselseitigen Bindung von Kohlenstoffatomen. II. Azetylenbindung. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 175—178, 1913.

J. Stark u. **P. Levy,** Die ultravioletten Absorptionsbanden der wechselseitigen Bindung von Kohlenstoffatomen. III. Benzolbindung. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 179—188, 1913.

G. Tammann, Zur atomistischen Theorie des Polymorphismus. Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 172—200, 1913.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

F. Comte, Über die „chemisch-aktive" Modifikation des Stickstoffs. Phys. Zeitschr. **14**, 74—76, 1913.

H. F. Coward, Ch. Cooper and **Ch. H. Warburton,** The ignition of electrolytic gas by the electric discharge. Journ. chem. soc. **101**, 2278 bis 2287, 1912.

W. Duane et **O. Scheuer,** Décomposition de l'eau par les rayons α. C. R. **156**, 466—467, 1913.

F. Fischer u. **E. Hene,** Über den Chemismus der Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen. Chem. Ber. **45**, 3652—3658, 1912.

F. Fischer u. **E. Hene,** Über den Chemismus der Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen. Zweite Mitteilung und zugleich Erwiderung

auf die Bemerkungen des Herrn Adolf König. Chem. Ber. **46**, 603 bis 617, 1913.

E. Jacot, On a relation between ionization by cathode rays and certain chemical effects. Phil. Mag. **25**, 215—234, 1913.

A. Kailan, Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 5. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf sterilisierte wässerige Rohrzuckerlösungen. Wien. Ber. **121**, 2127—2132, 1912.

Liebisch, Über die optischen Eigenschaften der durch die Absorption von α-Strahlen erzeugten pleochroitischen Höfe. Berl. Ber. **1913**, 247.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

P. P. Fedotieff u. **Wl. Iljinsky,** Beiträge zur Elektrometallurgie des Aluminiums. Zeitschr. f. anorg. Chem. **80**, 113—154, 1913.

R. G. van Name and **C. H. Maryott,** On the mechanism of the chlorination of benzene in the electrolytic cell. Sill. Journ. **35**, 153—170, 1913.

W. A. Plotnikow, Untersuchungen über die Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen. Das Schützenbergersche Ätherbromid. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 211—215, 1913.

W. D. Treadwell, Über die elektroanalytische Trennung des Kupfers von Wolfram und Molybdän. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 219—221, 1913.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

W. D. Bancroft, The photographic plate. IX. The latent image. Part V. Latent image is not a physical modification. Journ. phys. chem. **17**, 93—153, 1913.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Photolyse de divers sucres complexes (bioses et trioses) par les rayons ultraviolets. C. R. **155**, 1506—1509, 1912.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Action des rayons ultraviolets moyens et extrêmes sur l'aldéhyde éthylique: acidification, polymérisation, résinification. C. R. **156**, 233—236, 1913.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Sur l'inversion du saccharose par les rayons ultraviolets. C. R. **156**, 468—470, 1913.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Sur la dissociation des composés gazeux par la lumière: gaz hydrogénés des familles du chlore et de l'oxygène. C. R. **156**, 889—892, 1912.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Sur un actinomètre à lévulose pour les rayons ultraviolets; influence de la concentration sur la vitesse de réaction photochimique. C. R. **156**, 707—710, 1913.

M. Boll, Relation entre la vitesse d'une réaction photochimique et l'énergie rayonnante incidente. C. R. **156**, 138—140, 1913.

M. Boll, Énergie absorbée et masse formée dans une réaction photochimique. C. R. **156**, 691—694, 1913.

F. Bortini, Formazione della nebbia nei gas illuminati dai raggi elettrici del campo cristallo violetto. Cim. **5**, 101—118, 1913.

G. **Ciamician** u. **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. XXV. Autoxydationen III. Chem. Ber. **46,** 417—422, 1913.

C. **Ciamician** e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. Nota XXIV. Lincei Rend. **22,** 127—137, 1913.

Y. **Dalström,** Über die Einwirkung des ultravioletten Lichtes auf Rohrzucker. Ark. f. Kem., Min. och Geol. **4,** 235—248, 1913.

G. **de Fontenay,** Action des encres sur la plaque photographique. C. R. **155,** 160—1612, 1912.

V. **Henri** et **R. Wurmser,** Loi d'absorption photochimique élémentaire. C. R. **156,** 230—233, 1913.

A. **Leighton,** The photosensitiveness of Fehling's solutions. Journ. phys. chem. **17,** 205—210, 1913.

W. **C. M. C. Lewis,** Photokinetics of sodium hypochlorite solutions. Journ. chem. soc. **101,** 2371—2382, 1912.

J. **H. Mathews** and **L. H. Dewey,** A quantitative study of some photochemical effects produced by ultraviolet light. Journ. phys. chem. **17,** 211—218, 1913.

J. **H. Mathews** and **L. H. Dewey,** The production of photochemically active rays in ordinary chemical reactions. Journ. phys. chem. **17,** 230—234, 1913.

R. **Meldola,** An attempted photochemical „resolution" of silver. Nat. **91,** 109, 1913.

G. **A. Perley** and **A. Leighton,** Preliminary studies on direct photographic positives. Journ. phys. chem. **17,** 235—248, 1913.

A. **Wassiljewa,** Photochemisches Verhalten der kolloidalen Wolframsäure. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12,** 1—15, 1913.

F. **Weigert,** Über die Aktivierung des Sauerstoffs durch Strahlung. Chem. Ber. **46,** 815—820, 1913.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

A. **Becker** u. **H. Holthusen,** Über absolute Radiumbestimmungen mit dem Emanometer. Heidelb. Ber. **1913,** 6. Abh.

A. **van den Broek,** Die Radioelemente, das periodische System und die Konstitution der Atome. Phys. Zeitschr. **14,** 32—41, 1913.

A. **T. Cameron,** Radium and radioactivity. 184 p. London 1912.

N. **R. Campbell,** The radioelements and the periodic law. Nat. **91,** 85, 1913.

K. **Fajans,** Die radioaktiven Umwandlungen und das periodische System der Elemente. Chem. Ber. **46,** 422—439, 1913.

K. **Fajans,** Die Stellung der Radioelemente im periodischen System. Phys. Zeitschr. **14,** 136—142, 1913.

A. **Fleck,** The periodic system and the radioelements. Chem. News **107,** 95, 1913.

H. Geitel, Die Bestätigung der Atomlehre durch die Radioaktivität. 24 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1913.

E. Haschek u. **O. Hönigschmid,** Zur Frage der Reinheit des internationalen Radiumstandards. Wien. Ber. **121,** 2119—2125, 1912.

L. Kolowrat, Tabellen der radioaktiven Konstanten. Le Rad. **10,** 1—4, 1913.

W. Makower and **H. Geiger,** Practical measurements in radioactivity. 151 p. London 1912.

A. S. Russell, The periodic system and the radioelements. Chem. News **107**, 49—52, 1913.

A. Schuster, The radio-elements and the periodic law. Nat. **91**, 30—31, 1913.

E. v. Schweidler, Zur Theorie der Konzentrationsschwankungen in radioaktiven Lösungen. Phys. Zeitschr. **14,** 198—200, 1913.

F. Soddy, The radioelements and the periodic law. Nat. **91,** 57—58, 1913.

F. Soddy, Die Radioelemente und das periodische Gesetz. Jahrb. d. Rad. u. El. **10,** 188—197, 1913.

R. Swinne, Über eine Anwendung des Relativitätsprinzips in der Radiochemie. Phys. Zeitschr. **14,** 145—147, 1913.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

J. Danysz, Über die β-Strahlen des Radiums *B, C, D, E.* Le Rad. **10,** 4—6, 1913.

A. S. Russell, The penetrating power of the γ-rays from radium *C.* Proc. Roy. Soc. **88,** 75—82, 1913.

E. Rutherford and **H. Robinson,** Heating effect of radium and its emanation. Phil. Mag. **25,** 312—330, 1913.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

F. C. Brown, Evidence that sodium belongs to a radioactive series of elements. Science **37**, 72—75, 1913; Le Rad. **9**, 352—355, 1912.

N. R. Campbell, The radioelements and the periodic law. Nat. **91**, 85, 1913.

Costanzo, Sur l'occlusion des produits du radium. C. R. **156**, 126—127, 1913.

H. N. Mc Coy and **Ch. H. Viol,** The chemical properties and relative activities of the radio-products of thorium. Phil. Mag. **25**. 333—359, 1913.

G. Eckmann, Über den Mechanismus der Aktivierung in Radiumemanation. 41 S. Diss. Heidelberg 1912.

K. Fajans, Über eine Beziehung zwischen der Art einer radioaktiven Umwandlung und dem elektrochemischen Verhalten der betreffenden Radioelemente. Phys. Zeitschr. **14**, 131—136, 1913.

K. Fajans, Die radioaktiven Umwandlungen und das periodische System der Elemente. Chem. Ber. **46**, 422—439, 1913.

A. Fleck, The periodic system and the radioelements. Chem. News **107**, 95, 1913.

A. Fleck, The chemical nature of some radioactive disintegration products. Journ. chem. soc. **103**, 381—399, 1913.

K. F. Herzfeld, Zur Elektrochemie äußerst verdünnter Lösungen, insbesondere radioaktiver Stoffe. Phys. Zeitschr. **14**, 29—32, 1913.

V. F. Heß, Die Wärmeproduktion des von seinen Zerfallsprodukten befreiten Radiums. Wien. Ber. **121**, 1419—1429, 1912.

G. v. Hevesy u. **L. v. Putnoky,** Über die Diffusion des Urans. Phys. Zeitschr. **14**, 63—65, 1913.

G. v. Hevesy, Die Valenz der Radioelemente. Phys. Zeitschr. **14**, 49—62, 1913.

G. v. Hevesy, The valency of the radioelements. Phil. Mag. **25**, 390—414, 1913.

G. v. Hevesy, The diffusion of uranium. Phil. Mag. **25**, 415—418, 1913.

G. v. Hevesy, Die Spannungsreihe der Radiumelemente. (Erste Mitteilung.) Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 291—295, 1913.

G. v. Hevesy, Die Eigenschaften der Emanationen. (Zusammenfassender Bericht.) Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 198—221, 1913.

C. F. Hogley, Solubility of the active deposit of thorium in various solvents. Phil. Mag. **25**, 330—332, 1912.

O. Hönigschmid, Revision des Atomgewichtes des Radiums durch Analyse des Radiumbromids. Wien. Ber. **121**, 1973—1999, 1912.

St. Meyer, Notiz zu dem neuesten Wert für das Atomgewicht des Radiums. Phys. Zeitschr. **14**, 124—125, 1913.

L. Michiels, Über die Radioaktivität der Lösungen von Uransalzen. Le Rad. **9**, 432—434, 1912.

F. Paneth, Über eine neue Methode zur Konzentrierung von Polonium. Wien. Ber. **121**, 2193—2194, 1912.

M. La Rosa, Sul mutamento dell' attività di un campione di nitrato di urania. Cim. **5**, 73—82, 1913.

P. Rossi, Comportamento dell' uranio *X* rispetto agli usuali metodi di separazione elettrochimica. Cim. **5**, 5—14, 1913.

A. Schuster, The radioelements and the periodic law. Nat. **91**, 30—31, 1913.

F. Soddy, The radioelements and the periodic law. Chem. News **107**, 97 bis 99, 1913.

F. Soddy, The radioelements and the periodic law. Nat. **91**, 57—58, 1913.

R. Swinne, Über einige zwischen den α-strahlenden radioaktiven Elementen bestehende Beziehungen. Phys. Zeitschr. **14**, 142—145, 1913.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

J. N. Collie, H. S. Patterson, On the appearance of helium and neon in vacuum tubes. Nat. **90**, 699, 1913.

J. N. Collie and **H. S. Patterson,** The presence of neon in hydrogen after the passage of the electric discharge through the latter at low pressures Journn. chem. soc. **103**, 419—426, 1913.

B. Heimann u. **W. Marckwald,** Über den Radiumgehalt von Pechblenden. Phys. Zeitschr. **14**, 303–305, 1913.

V. F. Heß, Beobachtungen der durchdringenden Strahlung bei sieben Freiballonfahrten. Wien. Ber. **121**, 2001–2032, 1912.

J. Joly and **E. Rutherford,** The age of pleochroic haloes. Phil. Mag. **25**, 644–657, 1913.

D. Isitani and **K. Manabe,** Radioactivity of the hot springs of Kinosaki, Tazima. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **6**, 308–312, 1912.

A. Piutti, L'elio nei minerali di glucinio. Lincei Rend. **22**, 140–144, 1913.

W. Ramsay, The presence of helium in the gas from the interior of an *X*-ray bulb. Journ. chem. soc. **103**, 264–266, 1913.

J. J. Thomson, On the appearance of helium and neon in vacuum tubes. Nat. **90**, 645–647, 1913.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

10. Band. Jahr 1913. Heft 4.

Originalabhandlungen.

Einige allgemeine Bemerkungen zur Theorie der Stoßionisation.

Von **R. Seeliger.**

Die Ionisation eines neutralen Atoms durch den Zusammenstoß mit einem schnellbewegten Elektron verdient, abgesehen von dem Umstand, daß die Kenntnis dieses Vorgangs von größter Wichtigkeit ist für die Theorie der Entladungserscheinungen in verdünnten Gasen, vor allem Beachtung als wichtiger Repräsentant jener elementaren Prozesse, die uns einen Einblick in die Struktur und in die Eigenschaften des Atoms verschaffen können und die durch die Einführung der quantentheoretischen Betrachtungsweise in der Physik von großer allgemeiner Bedeutung geworden sind. Ich möchte deshalb im folgenden im Anschluß an experimentelle und theoretische Arbeiten über die Stoßionisation einige allgemeine Betrachtungen mitteilen; dabei werde ich möglichst von der physikalischen Seite an das Problem herantreten und den mathematischen Teil meiner Überlegungen, auch wo mir eine Durchrechnung mit Erfolg möglich war, hier nur kurz andeuten.

1. Es ist bekannt, daß ein Elektron[1]), wenn es mit genügender (relativer) Geschwindigkeit auf ein neutrales Atom trifft, aus diesem ein Elektron frei machen, d. h. das Atom ionisieren kann. Aus dem bisher vorliegenden Beobachtungsmaterial kann man für diesen Vorgang der Ionisation durch Stoß die folgenden für die Theorie in erster Linie wichtigen Gesetzmäßigkeiten entnehmen:

a) Damit Ionisation eintritt, muß das stoßende Elektron vor dem Zusammenstoß eine kinetische Energie besitzen, die gleich oder größer ist als ein gewisses, für das zu ionisierende Atom charakteristische Minimum. Dieser kleinste Wert der Ionisierungsenergie entspricht einer Ionisierungsspannung von der Größenordnung von 10 Volt.

1) Ich beschränke mich im folgenden auf die allein bisher genauer untersuchte Stoßionisation durch Elektronen.

b) Die Anzahl der cet. par. von einem Elektron pro Wegeinheit ionisierten Atome ist eine Funktion von dessen Geschwindigkeit oder Energie. Diese Funktion steigt mit wachsender Energie von dem Wert Null (Energie entsprechend der Ionisierungsspannung) zu einem Maximum auf, um dann wieder abzunehmen. Auch für dieses Optimum ist die Anzahl der ionisierten Atome nur ein Bruchteil der Anzahl der gaskinetisch überhaupt getroffenen Atome.

c) Für die (einatomigen) Edelgase besteht ein Zusammenhang zwischen der Ionisierungsspannung und dem aus gaskinetischen Betrachtungen gewonnenen Atomradius, derart, daß die Ionisierungsspannung um so größer ist, je kleiner der Atomradius ist.

Unsere durch die experimentellen Arbeiten gewonnenen Kenntnisse sind durch die drei eben angegebenen Gesetzmäßigkeiten natürlich keineswegs vollständig wiedergegeben; was wir allgemein über die Stoßionisation wissen, ist in ihnen jedoch enthalten und ich habe absichtlich auf die Anführung vieler anderer, hauptsächlich quantitativer Einzelheiten verzichtet. Denn meines Erachtens ist es zunächst Aufgabe der Theorie, eine prinzipiell befriedigende Erklärung dieser drei Tatsachen zu geben, aus der sich dann durch weitere Spezialisierung der quantitative Anschluß an die Beobachtungsergebnisse finden wird.

2. Was zunächst die Existenz einer charakteristischen, von Null verschiedenen, jedoch endlichen Ionisierungsspannung betrifft, so folgt diese ohne weiteres aus der von den verschiedensten Seiten gestützten Auffassung, daß im Atom Elektronen in einer stabilen Gleichgewichtsanordnung der Ruhe oder der Bewegung sich befinden. Es muß dann eine bestimmte Arbeit geleistet werden, um ein Elektron aus dem stabilen Verband zu lösen und ins Unendliche zu entfernen; und da diese Arbeit von dem stoßionisierenden Elektron geleistet werden muß, muß dieses vor dem Zusammenstoß ein gewisses minimales Maß von kinetischer Energie besitzen.

Es ist nun verschiedentlich der Versuch gemacht worden, dieses Minimum von Energie aus Annahmen über die Art der Anordnung der Elektronen im Atom zu berechnen. Der Grundgedanke ist dabei im Prinzip der folgende gewesen: man denkt sich das loszutrennende Elektron im Atom in bekannter Weise gebunden und berechnet nun die Arbeit, die an diesem Elektron geleistet werden muß, um es von seinem Platz in unendliche Entfernung zu verschieben. Diese Arbeit A wird dann jenem Minimum von Energie gleichgesetzt und ergibt die Ionisierungsspannung V gemäß der Gleichung

$$A > \frac{m}{2} v^2 = e \cdot V.$$

Der einfachste Weg bei der Durchführung der Rechnung ist der, das Atom als eine statische Anordnung von Elektronen aufzufassen. Nimmt man dann, wie dies meist geschieht, an, daß die Elektronen lediglich durch Zentralkräfte in ihren Gleichgewichtslagen festgehalten werden, so ist man nach einem bekannten Satz der Potentialtheorie gezwungen, sie sich eingebettet zu denken in eine räumlich kontinuierlich verteilte positive Ladung, wie dies z. B. in dem Atommodell von Thomson der Fall ist. Man erhält so z. B. für die Entfernungsarbeit eines im Mittelpunkt einer homogenen positiven Kugel vom Radius l sitzenden Elektrons den Wert $\frac{3}{2}\frac{e^2}{l}$, für die Entfernungsarbeit des einen von zwei Elektronen, die ursprünglich im Abstand $\frac{l}{2}$ vom Mittelpunkt sitzen müssen, den Wert $\frac{7}{4}\frac{e^2}{l}$ usw. Für kompliziertere Anordnungen wird naturgemäß die Berechnung der Entfernungsarbeit aus dem Kraft $\times$ Wegintegral kaum durchzuführen sein. In solchen Fällen wird man — da man zunächst annehmen muß, daß die im Innern der positiven Raumladung frei beweglichen Elektronen nach der Entfernung des einen von ihnen sich in der neuen ihrer verminderten Anzahl entsprechenden Gleichgewichtslage gruppieren — die Entfernungsarbeit einfach berechnen aus der Differenz der potentiellen Energien jener beiden Gleichgewichtsanordnungen

$$A = U_n - U_{n-1}.$$

Dabei leistet nun, wie hier bemerkt sei, ein von Herrn Föppl[1]) kürzlich abgeleiteter Satz gute Dienste, nach welchem das Potential einer Gleichgewichtsanordnung von n Elektronen in einer homogenen positiven Kugel vom Radius l und der Gesamtladung νe den Wert hat

$$U_n = \frac{3}{2}\frac{\nu e}{l^3}\sum_{\varkappa=1}^{n} r_\varkappa^2,$$

worin $r_\varkappa$ der Abstand des $\varkappa$ten Elektrons vom Kugelmittelpunkt ist.

Selbst wenn man, wie dies meist geschieht, den Radius der positiven Kugel gleich dem gaskinetisch gefundenen Atomradius setzt, also den Wert von l vorgibt, hat man es durch geeignete Wahl der Elektronenzahl n in weitem Umfang in der Hand, eine gewünschte Entfernungsarbeit herauszubekommen. Die Anzahl dieser Möglichkeiten

1) L. Föppl, Dissertation. Göttingen 1912.

steigt jedoch noch beträchtlich, wenn man nun auch feste Verbindungen für die Elektronen im Innern des Atoms zuläßt, wobei man dann natürlich die obige Beschränkung der Anordnung im Innern einer positiven Raumladung fallen lassen kann. Derartige feste Verbindungen, die in der Form der auch aus der Dynamik bekannten durch Ungleichungen gegebenen „einseitigen" Bedingungen auftreten müssen, sind z. B. in einem von Beatty vorgeschlagenen Modell für das Heliumatom benutzt und implicite wohl auch in den bekannten Atommodellen von Stark enthalten.

Man kann nun natürlich noch einen Schritt weiter gehen und nicht statische, sondern dynamische Anordnungen von Elektronen betrachten, womit der Vorteil verbunden ist, daß sich in vielen Fällen die physikalisch schwer verständlichen festen Verbindungen vermeiden lassen. Die Entfernungsarbeit ist dann natürlich nicht mehr in der oben gegebenen Form gegeben, sondern bestimmt durch

$$A = (T_n - T_{n-1}) + (U_n - U_{n-1}),$$

wobei T und U die kinetischen und die potentiellen Energien der betreffenden Anordnungen sind. In solchen Fällen dynamischer Systeme ist die Berechnung der Entfernungsarbeit jedoch meist nicht mehr durchführbar und man muß zu Hilfshypothesen axiomatischer Natur greifen, wie dies kürzlich z. B. Bohr ausgeführt hat. Man sieht jedoch jedenfalls unschwer ein, daß die Betrachtung dynamischer Systeme eine weitere beträchtliche Steigerung der Möglichkeiten ergibt, eine gewünschte Entfernungsarbeit zu konstruieren.

3. Aus dem bisher Gesagten scheint mir nun hervorzugehen, daß die Berechnung der Ionisierungsspannung aus ad hoc konstruierten Modellen mit bekannter Entfernungsarbeit wegen der vielen Möglichkeiten einer Lösung zum mindesten wenig befriedigend ist, solange dasselbe Modell nicht zugleich die Erklärung noch anderer Erfahrungstatsachen leistet, wie z. B. die des Ganges der Absorption und der Ionisation mit der Geschwindigkeit oder die der Deflexion geladener Teilchen; ob die genannte Theorie von Bohr, die in der Tat bereits zu überraschenden Resultaten geführt hat und neben der Ionisierungsspannung eine große Reihe von optischen Eigenschaften des Atoms in Übereinstimmung mit der Erfahrung anzugeben erlaubt, hier vielleicht weiter kommt, muß erst die Zukunft zeigen. Man wird nun aber, abgesehen davon, durch andere zwingendere Gründe nach meiner Meinung veranlaßt, die in dieser Richtung zielenden Versuche überhaupt abzulehnen und den Vorgang der Stoßionisation von einem prinzipiell

anderen Gesichtspunkt aus zu betrachten haben. Ehe ich darauf eingehe, möchte ich jedoch noch auf einen anderen Punkt hinweisen, der direkt im Anschluß an die im obigen besprochene Methode der Berechnung der Ionisierungsspannung ebenfalls zu prinzipiellen Bedenken Anlaß gibt. Man kann nämlich bei allen Systemen der betrachteten Art, sofern sie mehr als ein Elektron enthalten und nicht mit speziellen, für die meisten Fälle sehr künstlich zu wählenden festen Verbindungen ausgestattet sind, wohl überhaupt nicht von einer charakteristischen, d. h. durch den ungestörten Anfangszustand gegebenen Entfernungsarbeit im physikalischen Sinn sprechen, d. h. mit anderen Worten, das Wegintegral der Kraft ist nicht eindeutig gegeben durch die beiden Endpunkte des Integrationsweges wie bei rein potentialtheoretischen Problemen, sondern es ist eine meist sehr komplizierte Funktion des Weges und der Geschwindigkeit der Verrückung. Man kann dies leicht zeigen an einfachen Beispielen, für welche sich die Rechnung durchführen läßt und sieht es rein physikalisch z. B. an folgendem einfachen Fall ein: Wenn wir ein System aus zwei Elektronen betrachten, die im Innern einer positiven Kugel von der Ladung $2e$ und vom Radius l im Abstand $\frac{l}{2}$ vom Mittelpunkt ruhen, und wenn wir nun das eine von ihnen zwangläufig mit konstanter Geschwindigkeit v_0 auf der Verbindungsgeraden ihrer beiden Anfangslagen fortbewegen, so rückt das andere Elektron nur für sehr kleine Werte von v_0 praktisch asymptotisch in seine neue Gleichgewichtslage im Mittelpunkt ein. Für größere Werte von v_0 oszilliert es um diesen herum und der Endzustand ist nicht der in den obigen Rechnungen stillschweigend angenommene (ein ruhendes Elektron im Kugelmittelpunkt, das zweite Elektron ruhend im Unendlichen), sondern er besteht darin, daß das Elektron um den Kugelmittelpunkt schwingt, also das System des Restatoms auch noch kinetische Energie besitzt. Dieser Rest von kinetischer Energie kann bis zu 40 Proz. der für eine sehr langsame Verrückung berechneten Entfernungsarbeit ausmachen. Wie aus diesem speziellen Beispiel bereits hervorgeht, ist man also jedenfalls nicht berechtigt, a priori eine bestimmte Entfernungsarbeit lediglich aus den potentiellen Energien des Systems vor und nach der Ionisation abzuleiten, und ähnliches gilt, wie hier erwähnt sei, für die verschiedenen Ableitungen auf Grund quantentheoretischer Überlegungen, die implicite stets den Gedankengang $h\nu$ = Energie des Elektrons = Entfernungsarbeit = Ionisierungsenergie enthalten.

Wie wir eben sahen, gründet sich die Berechnung der Ionisierungs-

spannung aus bekannten Eigenschaften des Atoms darauf, sich im Atom das bei der Ionisation ausgeschleuderte Elektron ursprünglich an eine Gleichgewichtslage gebunden zu denken und nun aus der Art dieser Bindung die Entfernungsarbeit zu berechnen; man nimmt dabei einen wesentlich geometrischen Standpunkt ein, der, auch wenn er als eine lediglich aus praktischen Gründen vorgenommene Vereinfachung der Betrachtungsweise aufgefaßt wird, hier nicht ohne weiteres zulässig ist und zu großen Bedenken führt, wie dies bereits aus der oben besprochenen Vieldeutigkeit der Entfernungsarbeit hervorgeht. Für das physikalische Verständnis des Ionisierungsvorgangs ist es nun aber das gegebene, nicht zu fragen, wie groß die bei der Ionisierung geleistete Arbeit ist, sondern wie sie geleistet wird, also von der dynamischen Seite an das Problem heranzutreten. Selbst wenn man nun die einfachste Annahme macht, daß das stoßende Elektron A in erster Linie rein elektrostatisch auf das ausgeschleuderte Elektron B wirkt, kommt man bei den üblichen Modellen zu den größten Schwierigkeiten. Da man zur Deutung verschiedener elektrischer und optischer Erscheinungen wohl annehmen muß, daß mehrere Elektronen der Art B im Atom vorhanden sind, ist es kaum verständlich, daß nur eines von ihnen in Bewegung gesetzt werden soll, alle anderen aber in Ruhe bleiben. In Wirklichkeit werden eben alle diese Elektronen B beeinflußt und bei einem besonders günstigen Zusammentreffen wird die Störung eines von ihnen groß genug sein, um seine Entfernung aus dem Atomverband zur Folge zu haben. Man kann sich den Umstand, daß sicherlich nicht nur ein Elektron allein beeinflußt wird, in folgender Weise plausibel machen: Sind im Atom n Elektronen, so wird z. B. im Maximum der Wirkung, bei der etwa die Hälfte aller gaskinetischen Stöße zur Ionisation führt, das stoßende Elektron in einer Entfernung r an einem dieser Elektronen B vorbeifliegen müssen, die gegeben ist durch

$$n \pi r^2 = \frac{1}{2} \pi R^2 \qquad R = \text{Atomradius.}$$

Wenn also n groß ist, so wird zwar unter diesen, für die hier gegebene Überschlagsrechnung schon möglichst ungünstig gewählten Verhältnissen r klein gegen R sein; andererseits ist aber die mittlere Entfernung der Elektronen B voneinander von der Größenordnung

$$a \sim \frac{R}{\sqrt[3]{n}}, \text{ so daß also } \frac{r}{a} \backsim \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt[6]{n}},$$

und dies ist selbst für große Werte von n durchaus nicht so klein,

daß man nicht von einer Beeinflussung mehrerer Elektronen sprechen müßte. Jedenfalls wird man durch derartige Betrachtungen, auf deren strengere Fassung sowie einige aus ihnen sich ergebende Folgerungen (z. B. den von Herrn Stark bereits formulierten Begriff des Wirkungsgrades) ich hier nicht eingehen will, zu einer Auffassung der Ionisierungsspannung geführt, die prinzipiell verschieden ist von der eingangs besprochenen auf die potentialtheoretische Entfernungsarbeit gegründeten. Man wird also nicht nach dieser Entfernungsarbeit fragen, sondern die Frage so formulieren: Welche Energiemenge muß ein Elektron im Minimum an das Atom als Ganzes abgeben, damit Ionisation eintreten kann? Dieser minimale Energiebetrag entspricht dann der beobachteten Ionisierungsspannung. Wenn wir den Vorgang der Stoßionisation in dieser allgemeinen energetischen Weise auffassen, so müssen wir die Existenz eines komplizierten Mechanismus bei der Energieübertragung annehmen, dessen beide der Beobachtung allein zugängliche Endglieder das stoßende und das ausgeschleuderte Elektron sind. Wenn es nun auch auf Grund der Auffassung des Atoms als einer Konfiguration von Ladungen prinzipiell möglich scheint, sich diesen Mechanismus nach dem Schema der Störungen eines astronomischen Planetensystems vorzustellen, ist auf diesem Wege eine auch nur näherungsweise analytische Behandlung bis jetzt aussichtslos, denn es würde sich um eine dem Stabilitätsproblem für n Körper verwandte Aufgabe handeln. So ist man zunächst gezwungen, in anderer allgemeinerer Weise vorzugehen, indem man etwa axiomatisch gewisse Annahmen über den Vorgang dieser Energieübertragung an die Spitze stellt, und man kann vielleicht Sommerfelds Hypothese der Wirkungselemente wenigstens in ihrer Anwendung auf die Theorie der Stoßionisation zunächst in diesem Sinn als Ersatz für einen der Rechnung unzugänglichen, an sich jedoch den bekannten Gesetzen der Mechanik bzw. Elektrodynamik folgenden Mechanismus auffassen.

4. Eine wesentliche Forderung an jede Theorie der Stoßionisation ist die nach einer Erklärung des Zusammenhangs zwischen der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen und der Anzahl der pro Wegeinheit ionisierten Atome. Zunächst möchte ich hier einige Worte über die Theorie von Thomson sagen, der einzigen meines Wissens, welche auf diese Frage näher eingeht. Thomson nimmt an, daß auf eines der Ionisierungselektronen B im Atom von seiten des stoßenden Elektrons A infolge der elektrostatischen Abstoßung kinetische Energie übertragen wird und findet den Betrag der im ganzen einem Elektron B mitgeteilten Energie zu

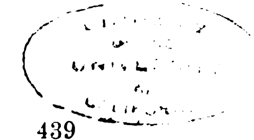
$$E = \frac{T}{1 + \frac{d^2}{e^4 T^2}},$$

worin T die kinetische Energie des Elektrons A vor dem Stoß und d die kürzeste Entfernung zwischen der ungestörten (geradlinigen) Bahn von A und dem ursprünglichen Ort von B ist. Aus der Annahme, daß Ionisation dann stattfindet, wenn die übertragene Energie E gleich oder größer als w ist, wobei w mit der der Ionisierungsspannung entsprechenden Energie identifiziert wird, ergibt sich dann ohne weiteres die Bedingung für d

$$d^2 \leqq \left(\frac{T}{w} - 1\right)\frac{e^4}{T^2}.$$

d^2 ist nun proportional der Anzahl der cet. par. pro Wegeinheit ionisierten Atome und zeigt in der Tat in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung ein Aufsteigen vom Wert Null für $T = w$ zu einem Maximum bei $T = 2w$ und nachherigen Abfall, der für große Werte proportional mit $\frac{1}{T}$ ist. Die einfache Theorie Thomsons gibt also, abgesehen von quantitativen Abweichungen, das Wesentliche der Erscheinung in der Tat überraschend gut wieder. Bei einer genaueren Kritik jedoch zeigt sich, daß sie, den wirklichen Verhältnissen kaum entsprechend, nur sehr wenig befriedigend ist, und daß jene qualitative Übereinstimmung mit der Erfahrung wohl nur eine rein zufällige ist, die sich durch andere willkürliche Annahmen ebenso erreichen läßt. Nach meiner Meinung ist die Theorie Thomsons (und wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, um so mehr die an sie anknüpfenden Betrachtungen des Herrn Ramsauer) vom physikalischen Standpunkt aus abzulehnen.

Zunächst basiert die Theorie Thomsons auf zwei sich widersprechenden Annahmen, nämlich einerseits der Annahme einer zur Ionisation, d. h. zur Entfernung des betrachteten Elektrons aus dem Atom erforderlichen Mindestenergie und andererseits der Berechnung der auf jenes Elektron übertragenen Energie E auf Grund der bekannten Gesetze des mechanischen Zweikörperproblems für zwei vollkommen freie Elektronen. Allerdings erhält man, wie dies schon Thomson selbst bemerkt hat, für die auf ein gebundenes Elektron übertragene Energie annähernd denselben Ausdruck wie oben, wenn die Eigenschwingungsdauer des Elektrons groß ist gegen die Stoßzeit; doch gilt dies nur unter der jeder Erfahrung widersprechenden Annahme, daß im Atom keinerlei andere nach außen wirkende Ladungen



vorhanden sind (daß also z. B. die Bindung etwa rein elastischer Natur ist). Man kann nun die den Thomsonschen analogen, allerdings recht komplizierten Rechnungen wenigstens näherungsweise für den Fall durchführen, daß man ein im Atom durch eine positive Ladung gebundenes Elektron den Betrachtungen zugrunde legt; man kann allgemeiner nicht von einem derartigen, im Kugelmittelpunkt ruhenden Elektron, sondern von einem primär in einem Kreis, einer Ellipse oder einer Geraden oszillierenden Elektron ausgehen und erhält in beiden Fällen eine qualitativ die Beobachtungen wiedergebende und wenigstens in sich einwandfreie Theorie. Da diese aber, von ad hoc konstruierten Annahmen ausgehend, mit den Erscheinungen der Absorption und Deflexion schnell bewegter Teilchen nichts anzufangen weiß, ganz abgesehen von den in § 3 vorgebrachten Bedenken, will ich hier auf die Mitteilung der diesbezüglichen Rechnungen verzichten.

5. In § 3 ergab sich als Ausweg, der zugleich den Vorzug großer Allgemeinheit hat, der, den Vorgang der Stoßionisation in der Richtung einer Energieübertragung auf das Atom als Ganzes zu betrachten und dabei aus Mangel an besserem für den Mechanismus dieser Energieübertragung zunächst gewisse Annahmen zu machen. Derartige an sich natürlich stets mehr oder minder willkürliche Annahmen axiomatischer Natur können wohl nur dann einigermaßen befriedigen, wenn sie nicht jeweils der Erklärung einer speziellen Tatsache angepaßt sind, sondern die Deutung eines größeren Tatsachenbereichs umfassen. Da dies nun, wenigstens in gewissen Grenzen, die Sommerfeldsche Hypothese der Wirkungselemente zu leisten scheint, möchte ich kurz auf die Anwendung derselben auf die Stoßionisation eingehen, die ebenfalls von Sommerfeld selbst herrührt.

Sommerfelds Hypothese ergibt, allein aus den Atomdimensionen, die richtige Größenordnung für die Ionisierungsspannung und eine Abnahme derselben mit zunehmendem Atomradius in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die berechneten Werte liegen jedoch quantitativ — worauf bereits Sommerfeld selbst hingewiesen hat — nicht unbeträchtlich niedriger als die beobachteten, und das Verhältnis der beiden verschiebt sich, wenigstens für die (einatomigen) Edelgase, noch bedeutend zuungunsten der Theorie, wenn man die neuesten Werte für den Atomradius und für die Ionisierungsspannungen benutzt. Da es mir nun eine berechtigte Forderung an eine derartig die tiefgehendsten Eigenschaften des Atoms umfassende Theorie erscheint, daß sie nicht nur in ungefährer, sondern in vollständiger Übereinstimmung mit der Erfahrung ist, wenn es sich um für das Atom

charakteristische Wertangaben handelt, will ich kurz auf diesen Punkt eingehen. Es bieten sich soweit ich sehe verschiedene Wege, um einen besseren Anschluß an die beobachteten Werte zu erhalten, auch wenn man die Grundannahme Sommerfelds beibehält, daß als Bremsstrecke der gaskinetisch gefundene Atomdurchmesser in Betracht kommt, eine Annahme, die mir unbedingt nötig erscheint, wenn man zunächst nicht überhaupt auf die Möglichkeit quantitativer Folgerungen verzichten will. Die Theorie geht bekanntlich — wenn wir zunächst ebenfalls die potentielle Energie vernachlässigen — von der Annahme aus, daß Ionisation stattfindet, sobald

$$1. \qquad \int_0^\tau T\,dt = \frac{h}{2\pi} = \frac{m}{2}\int_0^\tau v^2\,dt.$$

Zu dieser Gleichung kommt nun noch die Bedingung, daß die Bremsung auf dem Atomdurchmesser 2σ stattfindet, die wir schreiben können in der Form:

$$2. \qquad \int_0^\tau v\,dt = 2\sigma,$$

wobei die Bedingung ist, daß $v = v_0$ für $t = 0$ und $v = 0$ für $t = T$. Man kann nun an Stelle der gleichförmigen Bremsung Sommerfelds

$$v = v_0 - \frac{v_0}{T}\cdot t$$

irgendeine andere Art der Berechnung mit demselben Recht annehmen, also allgemein $v = f(t)$ unter Wahrung der obigen Grenzbedingungen setzen und kann es so erreichen, daß man aus 1. und 2. einen anderen Wert für v_0 erhält, der sich besser den Beobachtungsresultaten anschließt.

Ein anderer Ausweg, der weniger willkürlich erscheint und den bereits Sommerfeld eingeschlagen hat, ist die Berücksichtigung der potentiellen Energie im Wirkungsintegral. Um jedoch auf diese Weise die beobachteten Werte zu erhalten (Sommerfeld rechnete hier mit den alten ihm zur Verfügung stehenden Werten für v_0 und σ), müßte man für die potentielle Energie, d. h. für die Elektronenaffinität des Atoms, Werte annehmen (z. B. für Helium etwa 5 Volt), die mit anderweitigen Erfahrungen schwer vereinbar sind. Man kann diese Schwierigkeit jedoch vermeiden durch eine aus einer genaueren Betrachtung des Ionisationsvorganges sich ergebende Annahme über die zeitliche Änderung der potentiellen Energie während der Stoßzeit, die, soweit ich sehe, mit der Sommerfeldschen Grundhypothese nicht in Widerspruch steht. Das zur Ausschleuderung kommende Elektron wird sich

nämlich schon während des Bremsvorganges von seinem ursprünglichen Platz verschieben und wird so gemeinsam mit dem positiven Restatom dazu Veranlassung geben, daß die potentielle Energie, beginnend vom Wert Null (oder nahezu Null) für das neutrale ungestörte Atom, während der Bremszeit zu einem Wert von beträchtlicher Größe ansteigt. Es läßt sich dieser Vorgang unter einfachen Annahmen analytisch verfolgen und in die Sommerfeldsche Theorie einführen und ergibt in der Tat eine befriedigende Korrektur an den ohne seine Berücksichtigung erhaltenen Werten für die Ionisierungsspannung. Allerdings ist man unter diesen Annahmen, wie noch bemerkt sei, dann des weiteren gezwungen, die Bremsung nicht bis zur Geschwindigkeit Null, sondern nur bis zu einem jener potentiellen Energie entsprechenden endlichen Wert wirken zu lassen, damit das stoßende Elektron das Atom überhaupt wieder verlassen kann.

Während man also die eben besprochenen quantitativen Mängel der Theorie durch plausible Annahmen beheben kann, stellen sich ihr von anderer Seite erhebliche Schwierigkeiten in den Weg, deren Umgehung mir auf befriedigende Weise nicht möglich war und die mir auf eine notwendige Ergänzung der Sommerfeldschen Grundhypothese hinzuweisen scheinen.

6. Ich sehe nämlich keine Möglichkeit, nach Sommerfelds Hypothese in einfacher Weise die Abhängigkeit der erzeugten Ionenzahlen von der Geschwindigkeit, insbesondere die Existenz eines Optimums, zu erklären. Aus der Erfahrungstatsache, daß die von einem Elektron cet. par. pro Wegeinheit erzeugte Ionenzahl eine Funktion der Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens ist und aus dem quantitativen Befund, daß auch im Optimum nur ein Bruchteil (etwa die Hälfte) aller gaskinetischen Durchquerungen zu einer Ionisation führt, muß man folgern, daß eine bestimmte, von der Geschwindigkeit abhängende Wahrscheinlichkeit für die Ionisation existiert. Von welchen Umständen diese Wahrscheinlichkeit abhängt, ob etwa die Durchquerung bestimmter Teile des Atoms notwendig ist oder, ähnlich wie beim lichtelektrischen Effekt, eine Disposition des Atoms vorliegt, ist aus dem Beobachtungsmaterial nicht zu entnehmen; allerdings scheint die Tatsache, daß die Summen der Zahlen aller Stöße, die zur Ionisation einerseits, zu einer Absorption anderseits führen, nie größer wird als die Anzahl aller Durchquerungen überhaupt, auf die erste geometrische und einfachere Annahme hinzudeuten. Dabei ist es hier prinzipiell ohne Bedeutung, ob man die Annahme macht, daß die Ionisation in der Entfernung nur eines Elektrons aus dem Atom besteht oder ob man im Anschluß

an die neuesten Resultate von Stark an Kanalstrahlen auch eine mehrfache Ionisation als möglich annimmt.

Im Zusammenhang mit dem vorhergehenden ist es nicht ohne Interesse zu fragen was passiert, wenn ein Zusammenstoß nicht zur Ionisation führt. Die von mir zur Erklärung einiger die Abhängigkeit der freien Weglänge vom Druck betreffenden Beobachtungen vorgeschlagene Annahme, daß in diesem Fall die Elektronen im Atom aus ihren Gleichgewichtslagen verschoben werden, läßt sich unter vereinfachenden Annahmen im Anschluß an die von Lorentz gegebene Erklärung der interatomaren Dämpfungsglieder — durch die übrigens die von mir ad hoc gemachte Annahme der Wirkung der Zusammenstöße zwischen neutralen Molekülen eine plausible Erklärung findet — präziser fassen und kann zu einer geringen Schwankung des Wertes der Ionisierungsspannung und der in § 1 unter 2 erwähnten spez. Ionisation führen. Jedenfalls scheint mir der Hinweis auf eine solche Akkumulation von Energie im Atom in Hinblick auf ähnliche durch Sommerfelds Theorie angeregte Überlegungen nicht ohne Interesse zu sein.

Jedenfalls muß man, mag man nun als notwendige Bedingung für das Eintreten der Ionisation die Übertragung einer minimalen Energiemenge oder die Sommerfeldsche Grundbedingung annehmen, noch eine diesen Annahmen an sich fremde, nun auch hinreichende Bedingung hinzunehmen. Auf eine allgemeine Diskussion der sich ergebenden Möglichkeiten will ich hier nicht eingehen, da ich bis jetzt keine der hier möglichen allgemeinen Annahmen im einzelnen analytisch befriedigend verfolgen oder in einfacher Weise physikalisch begründen konnte.

Anhang. Literaturübersicht.

Im folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten über die Ionisation durch den Stoß schnell bewegter Elektronen. Die Arbeiten sind chronologisch geordnet und jeweils mit einer kurzen Angabe des Inhalts versehen. Von einer Kritik der Richtigkeit der einzelnen Angaben sehe ich hier ab, da sich eine solche teils in den zitierten Arbeiten von Kossel und Bloch findet, teils erst auf Grund weiterer experimenteller Erfahrung möglich sein dürfte.

Schuster, Proc. Roy. Soc, **37**, 317, 1894. Erste Erwähnung der Möglichkeit einer Ionisation durch Stoß.

Lenard, Wied. Ann. **51**, 225, 1894. Ein geladener Körper verliert in einem von Kathodenstrahlen durchsetzten Gas seine Ladung.

Lenard, Wied. Ann. **63**, 253, 1897. Ein von Kathodenstrahlen durchsetztes Gas wird leitend.

Thomson, Phil. Mag. **44**, 293, 1897. Nachweis dieser Leitfähigkeit in einem Plattenkondensator.

Thomson, Phil. Mag. **50**, 278, 1900. Es findet sich zuerst der Gedanke ausgesprochen, daß geladene Teilchen Gasmoleküle ionisieren können, wenn sie mit genügender Geschwindigkeit auf dieselben treffen.

Thomson, Phil. Mag. **1**, 361, 1901. Die Anzahl der cet. par. ionisierten Moleküle ist eine Funktion der Geschwindigkeit (theoretische Annahme). Begriff der Ionisierungsspannung.

Townsend, Phil. Mag. **1**, 198, 1901. Erklärung einiger Charakteristiken unter Zugrundelegung der Hypothese von Thomson und Berechnung der Ionisierungsspannung. Eine weitere Zahl von Arbeiten ähnlicher Art zusammengestellt in: Theory of ionisation of gases by collision. London 1910.

Strutt, Phil. Trans. **196**, 507, 1901. Ionisation durch β-Strahlen des Radiums. Massengesetz und Abweichung davon für Wasserstoff.

Lenard, Ann. d. Phys. **8**, 149, 1902. Experimenteller Nachweis der Stoßionisation als eines von der Trägerbildung durch Absorption verschiedenen Vorganges. Ionisierungsspannung für alle Gase etwa 11 Volt. (Direkte exper. Bestimmung.)

Stark, Elektrizität in Gasen, 1902, S. 55ff. Ausführungen allgemein theoretischen Inhalts und Anwendung auf die Theorie der selbständigen Strömung. Zusammenfassung zahlreicher Arbeiten des Verfassers. Allgemeine energetische Auffassung.

Durack, Phil. Mag. **4**, 29, 1902. Ionisation durch schnelle Kathodenstrahlen (ca. $4{,}10^9$ cm). Quantitative Angaben über die erzeugte Ionisation.

Lenard, Ann. d. Phys. **12**, 449, 1903. Die Stoßionisation besteht in der Entfernung eines Elektrons aus dem Atom. Die spezifische Ionisation ist eine Funktion der Geschwindigkeit, welche ein Maximum besitzt.

Durack, Phil. Mag. **5**, 550, 1903. Ionisation durch β-Strahlen des Radiums.

Kleeman, Proc. Roy. Soc. **79**, 220, 1907. Ionisation verschiedener Gase. Atomionisation, nicht Molekülionisation.

Davis, Phys. Rev. **24**, 93, 1907. Weiterbildung der Ansätze von Townsend auf Grund primitiver mechanistischer Anschauungen.

v. Baeyer, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 96, 1908. Bestimmung der

Ionisierungsspannung zu etwa 10 Volt. (Direkte exper. Bestimmung.)

Stark, Phys. Zeitschr. **9**, 481, 889, 1908. Die Ionisierungsspannung ist gleich dem Planckschen Energieelement, berechnet für das ultraviolette Ende des Bandenspektrums.

Dember, Ann. d. Phys. **30**, 137, 1909. Ionisierungsspannung bei etwa 7 Volt. (Direkte exper. Bestimmung.)

Wehner, Ann. d. Phys. **32**, 84, 1910. Berechnung der Ionisierungsspannung aus dem Schichtpotential.

Wilson, Proc. Roy. Soc. **85**, 240, 1911. Ionisation durch β-Strahlen zwischen 1,35 und $2{,}9 \cdot 10^{10}$ cm Geschwindigkeit. Die Sekundärstrahlung ist umgekehrt proportional dem Zustand der Geschwindigkeit. Versuch einer Theorie.

Eve, Phil. Mag. **22**, 551, 1911. Ionisation durch β-Strahlen von *Ra C* ($2{,}83 \cdot 10^{10}$ cm).

Glasson, Phil. Mag. **22**, 647, 1911. Ionisation durch schnelle Kathodenstrahlen.

Sommerfeld, Phys. Zeitschr. **12**, 1057, 1911. Hypothese des Wirkungsquantums. Man vgl. Rapp. Bruxelles 1912.

Franck und Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 967, 1911. Berechnung der Ionisierungsspannung aus dem Planckschen Energieelement für die photoelektrischen Elektronen; prinzipiell derselbe Weg der Berechnung wie der von Stark früher eingeschlagene.

Bishop, Phys. Zeitschr. **12**, 1148, 1911. Weiterer Ausbau der Theorie von Townsend.

Kossel, Ann. d. Phys. **37**, 393, 1912. Untersuchung der Ionisation durch Kathodenstrahlen von geringer Geschwindigkeit (200 bis 1000 Volt) in verschiedenen Gasen.

Bloch, Ann. d. Phys. **38**, 559, 1912. Ionisation durch β-Strahlen von *UrX* ($2{,}76 \cdot 10^{10}$ cm) für einige Gase.

Thomson, Phil. Mag. **23**, 449, 1912. Theorie der Stoßionisation durch rein elektrostatische Wirkung zwischen zwei Elektronen.

Ramsauer, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **9**, 515, 1912. Versuch einer Erweiterung dieser Theorie.

Seeliger, Sitzber. München 375, 1912. Hinweis auf einige Schwierigkeiten der Theorie von Sommerfeld.

Seeliger, Ann. d. Phys. **38**, 764, 1912. Anwendung auf die Theorie der geschichteten Entladung.

Campbell, Phil. Mag. **23**, 400, 986, 1912. Kritische Bemerkungen zu den Arbeiten von Townsend.

Franck und Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 34, 1913. Bestimmung der Ionisierungsspannung für verschiedene Gase. Berechnung aus einem einfachen elektrostatischen Modell.

Partzsch, Ann. d. Phys. **40**, 157, 1913. Berechnung der Ionisierungsspannung nach der Methode von Townsend, angewendet auf Messungen des Photostroms.

Mayer, Heidelb. Ber. Nr. 15, 1913. Dasselbe wie Franck und Hertz mit zum Teil abweichenden Resultaten.

Beatty, Phys. Zeitschr. **14**, 622, 1913. Berechnung der Ionisierungsspannung der Edelgase aus einem statischen Modell.

Bohr, Phil. Mag. **24**, 1, 476, 1913. Berechnung der Ionisierungsspannung auf Grund quantentheoretischer Annahmen (dynamisches Modell).

Stark, Phys. Zeitschr. **14**, 965, 1913. Mehrfache Ionisierung eines Atoms.

(Eingegangen 24. September 1913.)

Berichte.

Die Delta-Strahlen (Bericht).

Von **Fr. Hauser.**

Mit 5 Figuren.

Benützte Literatur.

a) Untersuchungen über δ-Strahlen enthaltende Arbeiten.

1. **P. Ewers**, Über die von Polonium und Radiotellur ausgesandten Strahlungen. Phys. Zeitschr. **7**, 148—152, 1906.
2. **M. Moulin**, Sur les rayons secondaires des rayons α. Le Radium **4**, 352—354, 1907.
3. **Ch. Lattès**, Contribution à l'étude du rayonnement du polonium. Le Radium **5**, 97—102, 1908.
4. **W. Duane**, Sur les rayons secondaires des rayons α. C. R. **146**, 1088 bis 1090, 1908.
5. **W. T. Kennedy**, The number of δ-Particles expelled concurrently with each α-Particle emitted by Polonium. Trans. Roy. Soc. Canada **5** (III), 29—35, 1911.
6. **L. Wertenstein**, Sur un rayonnement ionisant extrêmement absorbable émis par le Radium. C. R. **152**, 1657—1660, 1911.

7. **Fr. Hauser**, Wirkung von elektrischen und magnetischen Feldern auf die Selbstaufladung von Polonium und über die Durchdringungsfähigkeit der δ-Strahlen. Phys. Zeitschr. **12**, 466—476, 1911.
8. **H. A. Bumstead**, On the emission of electrons by metals under the influence of alpha rays. Phil. Mag. **22**, 907—922, 1911.
9. **L. Wertenstein**, Sur l'ionisation par projections radioactives. Le Radium **9**, 6—19, 1912.
10. **H. A. Bumstead** and **A. G. Mc. Gougan**, A new radiation from polonium. Physical Review **34**, 234—235, 1912.
11. **V. E. Pound**, On the secondary rays excited by the alpha rays from polonium. Phil. Mag. **23**, 813—837, 1912; **24**, 401—414, 1912.
12. **N. R. Campbell**, Die Deltastrahlen (Bericht). Dieses Jahrbuch **9**, 419 bis 438, 1912.
13. **R. D. Kleeman**, δ-rays. Phil. Mag. **24**, 198—201, 1912.
14. **B. Bianu** et **L. Wertenstein**, Sur un rayonnement ionisant attribuable au recul radioactif, émis par le Polonium. C. R. **155**, 475—477, 1912.
15. **Fr. Hauser**, Über die Anfangsgeschwindigkeit der δ-Strahlen. Phys. Zeitschr. **13**, 936—940, 1912.
16. **B. Bianu** et **L. Wertenstein**, Sur l'ionisation par projections radioactives et par rayons secondaires des rayons α, dans le cas du polonium. Le Radium **9**, 347—352, 1912.
17. **H. A. Bumstead** and **A. G. Mc. Gougan**, On the emission of electrons by metals under the influence of alpha rays. Americ. Journ. of Science **34**, 309—328, 1912 und Phil. Mag. **24**, 462—483, 1912.
18. **N. R. Campbell**, Further experiments on delta rays. Phil. Mag. **24**, 527—540, 1912.
19. **Fr. Hauser**, Über δ-Strahlen. Zur Entgegnung an Herrn Campbell. Phys. Zeitschr. **13**, 979—984, 1912.
20. **N. R. Campbell**, Delta rays produced by beta rays. Phil. Mag. **24**, 783—788, 1912.
21. **B. Bianu**, Sur le rayonnement secondaire produit par les rayons α. C. R. **156**, 785—788, 1913.

b) Sonstige Arbeiten.

22. **J. A. Mc. Clelland**, Secondary β-rays. Proc. Roy. Soc. London, A, **80**, 501—515, 1908.
23. **H. Geiger** and **E. Marsden**, On a diffuse reflection of the α-particles. Proc. Roy. Soc. London, A, **82**, 495—500, 1909.
24. **L. Wertenstein**, Sur les projections radioactives. C. R. **151**, 469 bis 471, 1910.
25. **Fr. Hauser**, Untersuchung von Bronsonwiderständen. Dissertation, Technische Hochschule München 1911.
26. **A. Ll. Hughes**, On the velocities of the electrons produced by ultra violet light. Proc. of the Cambridge Philos. Soc. **16**, 167—174, 1911.
27. **Jean Perrin**, Les déterminations des grandeurs moléculaires. C. R. **152**, 1165—1168, 1911.
28. **K. T. Compton**, The influence of the contact difference of potential

between the plates emitting and receiving electrons liberated by ultraviolet light on the measurements of the velocities of these electrons. Phil. Mag. **23**, 579—593, 1912.
29. A. W. Hull, The reflection of electrons. Physical Review **35**, 400, 1912.
30. Otto Demmler, Über Radium F. Dissertation, Halle a. S. 1912.
31. Karl Herrmann, Über Ermüdung und Anfangsgeschwindigkeiten beim lichtelektrischen Effekt im Vakuum. Verh. d. D. phys. Ges. **14**, 557 bis 572, 1912.
32. O. W. Richardson and R. T. Compton, The photoelectric effect. Phil. Mag. **24**, 575—594, 1912.
33. J. Chadwick, The excitation of γ-rays by α-rays. Phil. Mag. **25**, 193—197, 1913.
34. O. Stuhlmann, Note on the aging effect as an influence on the number and the velocities of photo-Electrons from thin cathode films. Phys. Review **36**, 330—331, 1913.
35. H. J. van der Bijl, Zur Bestimmung der Erstenergien lichtelektrisch ausgelöster Elektronen. Verh. d. D. phys. Ges. **15**, 330—347, 1913.
36. J. Franck u. G. Hertz, Notiz über Bildung von Doppelschichten. Verh. d. D. phys. Ges. **15**, 391—393, 1913.

1. Einleitung und Definition.

Unsere Kenntnisse und Anschauungen über die δ-Strahlen haben sich seit dem letzten über sie gegebenen Bericht (12) so sehr erweitert, daß ein Überblick über ihren gegenwärtigen Stand trotz der Kürze der seitdem verflossenen Zeit angebracht erscheint. Dabei kann ich mich jedoch nicht nur auf die neuesten Arbeiten beschränken, da gerade sie zeigen, daß einigen älteren Untersuchungen größere Bedeutung zukommt, als ihnen bisher zugesprochen wurde. Ebenso möchte ich nicht unterlassen, zum Schluß auf Ergebnisse von Arbeiten aus verwandten Gebieten hinzuweisen, welche für eine weitere Untersuchung der δ-Strahlen unter Umständen von Wichtigkeit sein können.

Zunächst wollen wir jedoch feststellen, welche Strahlen mit δ-Strahlen bezeichnet werden. Ursprünglich bezeichnete man damit langsam bewegte Elektronen, welche gleichzeitig mit den α-Strahlen eine mit einem, α-Strahlen aussendenden radioaktiven Präparat belegte Elektrode verlassen, oder von den α-Strahlen an festen Körpern erzeugt werden.

Neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, daß auch andere Strahlen ebensolche langsame negative Sekundärstrahlen erzeugen, und man kann zurzeit die δ-Strahlen vielleicht am besten folgendermaßen definieren:

δ-Strahlen sind eine aus Elektronen bestehende Sekundärstrahlung, deren Geschwindigkeiten sich von 0—10^9 cm/sec erstrecken. Unter denselben Versuchsbedingungen ist die Geschwin-

digkeitsverteilung in den δ-Strahlen unabhängig von der Geschwindigkeit v der erzeugenden Strahlen und vom Material der aussendenden Elektrode. Die Zahl der δ-Strahlen ist abhängig von v, dagegen unabhängig vom Elektrodenmaterial.

2. Über die Natur und den Ursprung der δ-Strahlen.

Daß die δ-Strahlen nichts anderes sind als Elektronen, bestätigen zur Genüge die bereits in dem Bericht von Campbell mitgeteilten Resultate, welche für das Verhältnis $\frac{e}{m}$ $1{,}1 \cdot 10^7$—$1{,}5 \cdot 10^7$ lieferten. Bei Versuchen über die Selbstaufladung des Poloniums (7) hatte ich für die auftretenden Strahlen $\frac{e}{m}$ bestimmt und dafür $1{,}22 \cdot 10^7$ erhalten. Da es mir hierbei nur auf eine Kontrolle der Größenordnung angekommen war, hatte ich alle mit verschiedenen Apparatformen erhaltenen Versuchsergebnisse in gleicher Weise verwendet. Anläßlich einer späteren Diskussion mit Herrn Campbell konnte ich zeigen (19), daß man aus meinen Daten für $\frac{e}{m}$ der δ-Strahlen $1{,}71 \cdot 10^7$ erhält, wenn man die zuverlässigsten Versuche auswählt und störende Einflüsse nach Möglichkeit berücksichtigt. Die große Schwierigkeit, zuverlässige zusammengehörige Werte für $\frac{e}{m}$ und v zu erhalten, liegt nicht daran, daß die zu ihrer Bestimmung benützten Methoden eine homogene Strahlung erfordern. Sie liegt vielmehr darin, daß die bisherigen Methoden nur die Werte für die schnellsten Strahlen ergeben und daß gewöhnlich die Strahlen mit der größten Geschwindigkeit nur in sehr geringer Zahl auftreten. Die nach den bisher üblichen Methoden ermittelten zusammengehörigen Werte von $\frac{e}{m}$ und v hängen daher außer von der Intensitätsverteilung der Geschwindigkeiten von der Empfindlichkeit der Versuchsanordnung ab. Die besten Resultate erhält man wohl dann, wenn die Empfindlichkeit der elektrischen und magnetischen Messungen möglichst die gleiche ist. Dies war nun bei meinen oben erwähnten Versuchen erfüllt; auch wurden diese nicht in nennenswerter Weise von Strahlen beeinflußt, die von anderen Apparatteilen als von der betreffenden Elektrode kamen (19). Der von mir für $\frac{e}{m}$ erhaltene Wert bestätigt sehr gut die Schlüsse früherer Forscher, daß die δ-Strahlen Elektronen seien. Bisher unterschied man primäre und

sekundäre δ-Strahlen, je nachdem ob sie von dem radioaktiven Präparat oder von einem von den α-Strahlen getroffenen Körper ausgehen. Nach den neueren Anschauungen werden alle δ-Strahlen wohl zutreffender als Strahlen sekundären Charakters betrachtet. Wenn auch die radioaktiven Atome, welche α-Strahlen aussenden, alle gleichzeitig oder unmittelbar danach δ-Strahlen abgeben, wie die positive Ladung der fortgeschleuderten Restatome beweist, so sind doch sicher diese Strahlen Sekundärstrahlen, da ihr Austritt aus den radioaktiven Atomen jedenfalls eine Folgeerscheinung des Austritts der α-Strahlen ist, ebenso wie ihr Austritt aus den Atomen und Molekülen nicht aktiver Stoffe eine Folge des Auftreffens der α-Strahlen ist.

Nach neueren Untersuchungen Campbells (20) werden δ-Strahlen nicht nur von den α-Strahlen aussendenden Stoffen und den von α-Strahlen getroffenen Körpern, sondern auch von festen Körpern, die von β- oder Kathodenstrahlen getroffen werden, ausgesandt. Der zu diesen Untersuchungen benützte Apparat war derselbe wie in einer früheren Arbeit. Er glich im Prinzip dem in dem Bericht über die δ-Strahlen (12) dargestellten. Bei den Versuchen wurden die Elektroden mit dünnen Blättern des zu untersuchenden Materials belegt und dann wurde zuerst der von den α-Strahlen erzeugte δ-Strahlenstrom in seiner Abhängigkeit von dem Potential, das die eine Elektrode gegenüber der anderen besaß, bestimmt. Hierauf wurde die Poloniumplatte entfernt, das die Öffnung in der oberen Elektrode bedeckende dünne Blatt mit gewöhnlichen primären Röntgenstrahlen bestrahlt und dieselbe Messung wiederholt. Die Röntgenstrahlen erzeugten an den beiden Elektroden β-Strahlen, welche ihrerseits langsame Sekundärstrahlen erregten. Die Form der Stromspannungskurven war — auf dieselbe Stromstärke bei 40 Volt, wo stets Sättigung vorhanden war, reduziert — für alle Versuche mit Gold, Kupfer und Graphit belegtem Papier nahezu die gleiche, gleichgültig, ob α-Strahlen oder Röntgenstrahlen einwirkten. Daraus kann geschlossen werden, daß auch bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen eine sekundäre Elektronenstrahlung auftritt, welche den von α-Strahlen erzeugten δ-Strahlen wesensgleich ist. Daß diese Sekundärstrahlung nicht direkt durch die Röntgenstrahlen, sondern erst durch die von diesen ausgelösten Kathodenstrahlen erzeugt werden, zeigt Campbell durch einen besonderen Versuch: Werden beide Elektroden mit Papier bedeckt, so ist der δ-Strahleneffekt verschwindend klein. Er beträgt weniger als 1 Proz. desjenigen, den man bei Bedeckung beider Elektroden mit Gold erhält. Bedeckt man dagegen die Öffnung der oberen Elektrode mit Gold und nur die

untere Elektrode mit Papier, so erhält man einen kräftigen δ-Strahleneffekt, und zwar für das Papier denselben wie für das Gold. Da Röntgenstrahlen am Papier im Gegensatz zu Metallen fast keine β-Strahlen erzeugen, so folgt daraus, daß die δ-Strahlen nur durch Vermittlung der β-Strahlen entstanden sind. Das entspricht vollkommen dem Mechanismus der Ionisation von Gasen durch Röntgenstrahlen, über den uns Wilsons Versuche aufgeklärt haben. Die Versuche Campbells zeigen also, daß die schon von früheren Forschern beobachteten Sekundärstrahlen der β- und Kathodenstrahlen den von α-Strahlen erzeugten δ-Strahlen wesensgleich sind. Weiter versuchte Campbell (18) unter anderem durch Messen der Ströme bei geringen Gasdrucken Aufschluß über eine eventuelle δ-Strahlung der Gase zu erhalten, konnte jedoch kein entscheidendes Ergebnis erhalten. Dagegen schließt Bumstead (8 u. 17) aus seinen Versuchen und denen von Pound (11), daß möglicherweise die festen Körper überhaupt keine δ-Strahlen aussenden, sondern daß die ganze δ-Strahlung nur von nicht entfernbaren Resten anhaftender Gasschichten herrühre. (Vgl. w. u.)

3. Über die Geschwindigkeitsverteilung und die Maximalgeschwindigkeit der δ-Strahlen.

Durch zahlreiche Versuche (12) war Campbell zu dem Schluß gekommen, daß es jedenfalls ein Hauptmerkmal der δ-Strahlen sei, daß sowohl ihre Maximalgeschwindigkeit als auch ihre Geschwindigkeitsverteilung unabhängig vom Material der aussendenden Elektrode sei. Durch neuere Versuche (18) bestätigte er dieses Resultat bei Verwendung eines anderen für Geschwindigkeitsmessungen geeigneteren Apparats (Fig. 1). Dieser gestattete die von der Elektrode, auf welche die α-Strahlen auftreffen, kommenden δ-Strahlen für sich zu untersuchen.

Bei C, auf der Unterseite des Ringes B, befand sich das radioaktive Präparat; es gelangten also keine α-Strahlen an die Elektrode D. Auf diese trafen nur die am Boden und an den Wänden der büchsenförmigen Elektrode A erzeugten und reflektierten — ursprünglich vom aktiven Präparat ausgegangenen — δ-Strahlen. Durch Aufnehmen der Stromspannungskurven für positive Potentiale der Elektrode A gegenüber der Elektrode D mit und ohne Magnetfeld und durch Subtraktion der für beide Messungen erhaltenen Stromwerte erhielt man die dem δ-Strahlenstrom allein zukommende Stromspannungskurve, die außer durch die Form des Apparats nur durch die Zahl und Geschwindigkeitsverteilung der von A ausgehenden und an ihm reflektierten δ-Strahlen

bestimmt ist. Campbell erhielt nun, wenn er die Elektroden mit verschiedenen Materialien[1]) belegte, stets nahezu dieselbe Kurve bei Reduktion auf dieselbe Größe des Sättigungsstroms; also nahezu dieselbe Geschwindigkeitsverteilung und Maximalgeschwindigkeit. Eine Bestätigung dafür, daß die Maximalgeschwindigkeit der δ-Strahlen und auch die Verteilung der Geschwindigkeiten — wenigstens die der mehr als etwa 9 Volt entsprechenden — unabhängig vom aussendenden Material ist, bringen auch die neuesten Versuche von Bianu (21). Dieser untersuchte die ionisierende Wirkung der δ-Strahlen und benützte dazu den in Fig. 2 dargestellten Apparat.

Auf der Scheibe C befand sich das Polonium P. Seine α-Strahlen erzeugten an A δ-Strahlen. Diese sowie die von C ausgegangenen

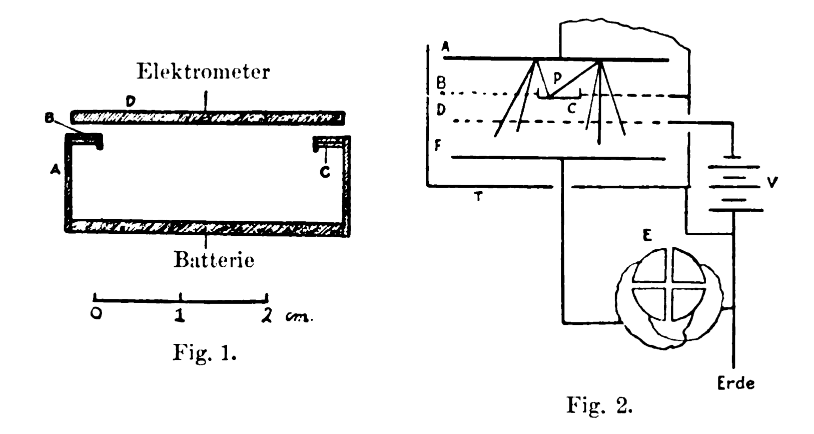


Fig. 1.

Fig. 2.

und an A reflektierten δ-Strahlen gelangten durch zwei Drahtnetze B und D gegen die Platte F. Ein schwaches elektrisches Feld zwischen B und D verhinderte eine Diffusion von Ionen, die zwischen A und D erzeugt wurden, in den Raum zwischen D und F. Untersucht wurde der durch die δ-Strahlen in dem Raume zwischen D und F verursachte Ionisationsstrom für niedrige Luftdrucke, und zwar einmal ohne, das andere Mal mit Magnetfeld. Dabei zeigte sich, daß unabhängig vom Material von A die Differenz beider Ströme — also der durch die δ-Strahlen verursachte Ionisationsstrom — stets denselben Verlauf abhängig vom Luftdruck ergab. Die Zahl der δ-Strahlen. ihre Maximalgeschwindigkeit und die Geschwindigkeitsverteilung

1) Vorausgesetzt, daß das Reflexionsvermögen der Elektrode D nicht geändert wurde.

oberhalb der der Ionisierungsspannung für Luft (etwa 9 Volt) entsprechenden Geschwindigkeiten waren also unabhängig vom Material. Bianu hat auch das Magnetfeld bestimmt, welches nötig ist, um alle δ-Strahlen am Erreichen des Ionisationsraums zu verhindern und aus dessen Größe und den Dimensionen seines Apparats für die Maximalgeschwindigkeit der δ-Strahlen $1{,}8 \times 10^9$ cm/sec erhalten. Dieser Wert stimmt gut überein mit dem, welchen früher Wertenstein (9) bei der Untersuchung der Ionisationswirkung der radioaktiven Rückstoßatome für die δ-Strahlen erhielt. Dieser bestimmte ebenfalls das Magnetfeld, welches die δ-Strahlen am Eindringen in einen Ionisationsraum verhinderte und bekam so $2{,}3 \cdot 10^9$ cm/sec. Wenn auch diese Werte durch die Änderung der Gestalt der Bahnen der δ-Strahlen im Magnetfeld infolge ihrer Zusammenstöße mit den Gasmolekülen beeinflußt werden, so geben sie doch die Größenordnung der Maximalgeschwindigkeit, auf deren Bestimmung allein es den Verfassern ankam. Diese übertrifft bei weitem die bisher angenommenen Werte, welche 4×10^8 nicht überschritten. Aus den früheren Versuchen konnte ich schließen (15 u. 19), daß die Tatsache, daß die bei den meisten Geschwindigkeitsbestimmungen erhaltenen Kurven nach anfangs schneller Änderung sich ganz allmählich der Sättigung oder der Spannungsachse nähern, zeigt, daß die schnellsten Strahlen nur in geringer Zahl vorkommen, und daß es daher sehr auf die Empfindlichkeit der Versuchsanordnung ankommt, welchen Wert man für die Maximalgeschwindigkeit erhält. Die Ionisationsmethoden Wertensteins und Bianus sind aber weit empfindlicher als die Ladungsmessungen, da jedes δ-Teilchen sich nicht nur durch seine Ladung, sondern durch die Ladung sämtlicher von ihm erzeugten Ionen bemerkbar macht. Man kann infolgedessen mit dieser Methode die Größenordnung der Maximalgeschwindigkeit der δ-Strahlen sehr gut bestimmen, dagegen gestattet sie nicht, ohne Anwendung beschleunigender Felder Strahlen nachzuweisen, deren Geschwindigkeit einer geringeren Spannung als der Ionisierungsspannung für das im Apparat befindliche Gas entspricht. Das ist aber gewöhnlich weitaus die Mehrzahl der δ-Strahlen.

Wie bei den eben erwähnten Untersuchungen, so hat sich auch bei einem älteren, bisher weniger beachteten Versuch von Duane (4) bei höherer Empfindlichkeit der Versuchsanordnung, die durch Verwendung eines kräftigen Radiumpräparats statt eines Poloniumpräparats erzielt wurde, ein höherer Wert für die Maximalgeschwindigkeit der durch die α-Strahlen am Glimmer erzeugten Austrittsstrahlen [1]) ergeben;

1) Für die mit „emergent" und „incident" benannten Sekundärstrahlen

nämlich 75 Volt statt 20 bis 43 Volt, wie sie die meisten Versuche geliefert haben.

Scheinbar ohne Erhöhung der Empfindlichkeit der Anordnung haben einige andere Untersuchungen den Werten Wertensteins und Bianus entsprechende Beträge für die Maximalgeschwindigkeit der δ-Strahlen durch Ladungsmessungen ergeben. So fanden Bumstead und Mc. Gougan (17) $2{,}44 \cdot 10^9$ cm/sec durch die Methode der gegengeschalteten elektrischen Felder, und einer der ältesten, ebenfalls weniger beachteten Versuche von Moulin (2) hatte durch magnetische Messungen als Maximalgeschwindigkeit einen Wert größer als 10^9 cm/sec geliefert. Auch hatte Ewers (1) in dem von ihm beobachteten Bereich keine vollkommene Sättigung des δ-Strahlenstroms abhängig vom Magnetfeld erhalten. Das schwache Ansteigen, das seine Kurve nach dem Knie zeigt, ist wohl zum Teil in der Apparatform begründet (19). Doch hat sicher Moulin recht, wenn er meint, daß auch hier schnellere Strahlen in bemerkbarer Zahl vorhanden gewesen sind. Bumstead und Mc. Gougan (10) vermuteten ursprünglich, daß diese schnellen negativen Strahlen eine neue, bisher unbekannte Strahlung des Poloniums seien, oder von einem anderen dem Polonium beigemengten radioaktiven Stoff herrührten.

Wertenstein (6 u. 9) und später Bumstead und Mc. Gougan selbst (17) zeigten jedoch, daß die von ihnen beobachteten schnelleren negativen Strahlen Sekundärstrahlen waren, welche an den Innenwänden von Röhren oder Zylindern entstanden, die sich über dem das radioaktive Material tragenden Apparatteil befanden, um nur die nahezu parallel sich bewegenden Strahlenteilchen hindurch zu lassen. Bedeckten sie nämlich das aktive Präparat selbst mit einer Metallfolie, so trat nur eine geringe Schwächung des durch die negativen Strahlen bewirkten Effekts ein. Brachten sie dagegen eine Folie außerhalb dieser Röhren oder Zylinder in den Strahlengang, so erhielten sie keine merkliche Wirkung mehr (6, 9 u. 17) und eine gegengeschaltete Spannung von 20 bis 40 Volt genügte, um Aufprall- und Austrittsstrahlen zu ihrer Quelle zurückzubiegen (8 u. 17); d. h. die dann sich ergebende Maximalgeschwindigkeit stimmte mit den Werten überein, welche die Ladungsmessungen benutzenden Methoden meistens ergeben hatten. Wenn Moulin (2) durch ein besonderes Hilfspotential von 880 Volt aus dem das Polonium enthaltenden Apparatteil keine oder nur sehr wenige der schnellsten dort erzeugten δ-Strahlen außer den

---

möchte ich die deutsche Bezeichnung „Austritts“- und „Aufprall“-Strahlen vorschlagen.

α-Strahlen auf die mit dem Elektrometer verbundene Elektrode auftreffen ließ, so erhielt er für die an dieser Elektrode erzeugten Aufprallstrahlen Umkehrspannungen von 10—15 Volt. Dieser Wert ist wohl deshalb so klein, da die im Apparat enthaltenen Gasreste bremsend auf die δ-Strahlen wirkten. Beim Apparate von Moulin kam zufolge der oben erwähnten Feststellung von Wertenstein und Bumstead und Mc. Gougan der größte Teil der schnellsten Strahlen jedenfalls nicht vom Polonium, sondern von den Wänden des zylinderförmigen Gefäßes, an dessen Boden sich das Polonium befand, und teilweise wohl auch von den beiden Drahtnetzen, die von den α-Teilchen durchflogen wurden, ehe sie auf die Meßelektrode gelangten. Ebenso kamen auch bei Ewers die anscheinend in größerer Zahl vorhandenen schnelleren δ-Strahlen jedenfalls nicht vom Polonium, sondern sie waren Sekundärstrahlen, welche an dem das Polonium bedeckenden Kästchensystem erzeugt wurden. Wir dürfen wohl auch daraus, daß sich der langsam ansteigende Teil seiner Kurve an den steileren mit einer ziemlich scharfen Biegung anschließt, folgern, daß die schnelleren Strahlen auf andere Weise entstanden sind als die langsameren.

Aus den Resultaten aller dieser Untersuchungen ergibt sich unter Berücksichtigung der Apparatformen folgendes: Fallen α-Strahlen unter verhältnismäßig stumpfen Winkeln auf ein Metall auf, oder durchdringen sie eine dünne Schicht desselben, so erhält man außer bei ganz empfindlichen Ionisationsmessungen für die Maximalgeschwindigkeit der δ-Strahlen einen Wert, der im Maximum 75 Volt entspricht, im allgemeinen aber zwischen 20 und 40 Volt liegt. Das gleiche gilt für die von einer ebenen aktivierten Platte ausgehenden δ-Strahlen; meine Versuche zeigen, daß in diesem Falle bei Verwendung eines ziemlich kräftigen Poloniumpräparats nicht mehr als etwa 1 Proz. der ausgesandten δ-Strahlen Geschwindigkeiten besitzt, die mehr als 40 Volt entsprechen. Durchfliegen dagegen α-Strahlen ein Röhren- oder Kästchensystem oder auch nur einen Zylinder, so daß die α-Teilchen teilweise unter ziemlich spitzen Winkeln auf die Oberflächen dieser Vorrichtungen auftreffen, so tritt eine so große Zahl schneller δ-Strahlen auf, daß es auch durch Ladungsmessungen möglich ist, ihre Existenz festzustellen.

H. Geiger und E. Marsden (23) haben gezeigt, daß bei kleinen Auffallwinkeln eine verhältnismäßig starke Reflexion der α-Strahlen eintritt; die von ihnen dann erzeugten Sekundärstrahlen werden also hauptsächlich in den oberflächlichsten Schichten erzeugte Aufprall- und

Austrittsstrahlen sein. Daß sich in diesem Falle die Geschwindigkeitsverteilungskurve anscheinend stark nach der Seite der größeren Geschwindigkeiten verschiebt, bestätigt, daß die δ-Strahlen ebenso wie andere Sekundärstrahlen ein Volumeneffekt sind. Ebenso spricht es für die Ansicht Campbells (18, S. 540), daß möglicherweise alle δ-Strahlen mit derselben Geschwindigkeit die Moleküle verlassen und die sich zeigende Inhomogenität darauf zurückzuführen ist, daß die in verschiedenen Tiefen erzeugten δ-Strahlen verschieden dicke Schichten durchdringen müssen, um ins Freie zu gelangen. Jedenfalls ist es wichtig, die Geschwindigkeitsverteilung der δ-Strahlen bei streifender Inzidenz und überhaupt abhängig vom Einfallswinkel der erzeugenden Strahlen zu untersuchen. Die hierfür geeignetste Methode ist die der gegengeschalteten elektrischen Felder, verbunden mit Ladungsmessungen im Vakuum. Die Ionisationsmethode ist hierfür außer aus den bereits erwähnten Gründen deshalb nicht geeignet, weil die im Apparat befindlichen Gase auf die δ-Strahlen bremsend wirken. Eine magnetische Methode hat — so geeignet sie zur Bestimmung der Maximalgeschwindigkeit ist — den Nachteil, daß man ohne umständliche Nebenversuche über die räumliche Verteilung der δ-Strahlen und ohne äußerst umständliche Rechnung die Geschwindigkeitsverteilung nicht erhält.

Die Methode der gegengeschalteten Felder liefert dagegen ohne weiteres die Geschwindigkeitsverteilung in Volt, wenn man eine Apparatform wählt, bei der sich die δ-Strahlen längs der elektrischen Kraftlinien bewegen. Von allen bisher bei der Untersuchung der δ-Strahlen verwendeten Apparaten erfüllte diese Bedingung nur — wenigstens mit sehr großer Annäherung — der von mir auf eine Anregung von Professor Ebert benützte kugelförmige Apparat, den ich in meiner Dissertation (25) ausführlich und an anderer Stelle (7, S. 466/67) kurz beschrieben habe. Eine mit Polonium belegte Silberelektrode von 3 cm Durchmesser befand sich in einer Glaskugel von 26 cm Innendurchmesser. Die Innenseite der Kugel war versilbert und der Silberniederschlag diente als Gegenelektrode. Unter Vermeidung eines remanenten Magnetfeldes und eventueller Kompensierung des magnetischen Erdfeldes kann man mit diesem Apparat ohne weiteres die Geschwindigkeitsverteilung wenigstens für kleine Spannungen bis etwa 10 Volt erhalten, da bis dahin bei ihm der Einfluß der Reflexion praktisch vernachlässigt werden kann. In der Tat haben Richardson und Compton (32) für die Geschwindigkeitsverteilung der lichtelektrischen Strahlen mit einem kugelförmigen Apparat trotz Verwendung

einer bedeutend kleineren Kugel gute Resultate erhalten. Kugel- oder bequemer halbkugelförmige Apparate gestatten auch für schnellere Strahlen die Geschwindigkeitsverteilung zu bestimmen, wenn man zur Vermeidung der Reflexion ebenso gestaltete Drahtnetze mit möglichst geringer Flächenbedeckung einbaut und eventuell elektrische Hilfsfelder verwendet.

Dabei ist zu beachten, daß Hilfsfelder unter Umständen von Einfluß auf die Ermittlung der Geschwindigkeit sein können (35). Ferner muß man dafür sorgen, daß die die δ-Strahlen aussendende Elektrode nicht von δ-Strahlen anderen Ursprungs oder von Rückstoßatomen und eventuell von aus dem aktiven Präparat durch die Strahlung fortgerissenen Atomen der aktiven Substanz (30) getroffen wird. Bei genauen Messungen muß man auch die Geschwindigkeitsänderungen der α-Teilchen durch das elektrische Feld kompensieren. Da nach später zu erörternden Versuchen für die Zahl der erzeugten δ-Strahlen abhängig von der Geschwindigkeit der α-Strahlen jedenfalls dieselben Beziehungen wie für die Zahl der erzeugten Ionen gelten, also ihre Zahl umgekehrt proportional der jeweiligen Geschwindigkeit der α-Strahlen ist, so vermindert z. B. beim Polonium ein die α-Teilchen beschleunigendes Potential von 500 Volt die Zahl der erzeugten δ-Strahlen um etwa $1^1/_3$ Proz.

Erfüllt man diese Bedingungen nicht, so erhält man erfahrungsgemäß keine Sättigung des Stroms abhängig von der Spannung, sondern eine Abnahme desselben nach Erreichung eines Maximalwerts, oder der Strom erreicht die Spannungsachse erst nachdem er vorher ein Stück unter dieselbe herabgesunken war.

Erwähnt sei noch, daß sich aus meinen Versuchen mit dem kugelförmigen Apparat trotz Vorhandenseins eines schwachen remanenten Magnetfeldes schließen ließ, daß die Geschwindigkeitsverteilung der von einer polonisierten Elektrode ausgehenden δ-Strahlen ähnlich einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungskurve ist (15).

Eingehend wurde die Frage untersucht, ob es δ-Strahlen gibt, welche zu ihrem Austritt ein kräftiges elektrisches Feld benötigen oder nicht. Campbell hatte die Hypothese aufgestellt, daß dies der Fall sein könne (vgl. 12, S. 430). In einer seiner späteren Arbeiten (18, S. 528/29) hat er gezeigt, daß die Form der Stromspannungskurven unabhängig von dem elektrischen Feld zwischen den Elektroden ist, und daß der jeweilige δ-Strahlenstrom nur von der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden abhängt. Da aber ein Austreiben der δ-Strahlen vom Feld abhängen müßte, so ist dadurch bewiesen, daß — wenigstens bei Alu-

minium — die Austritts- und Aufprallstrahlen zum Verlassen der Elektroden kein elektrisches Feld benötigen.

In einer durch die oben erwähnte Hypothese angeregten Abhandlung (15), welche gleichzeitig mit der zuletzt besprochenen Campbellschen Arbeit erschien, konnte ich zeigen, daß sich schon aus meinen Versuchen mit elektrischen Feldern, von denen Fig. 3 eine charakteristische Kurve zeigt, ergibt, daß die Zahl der etwa von der polonisierten Elektrode auszutreibenden δ-Strahlen nur klein sein kann im Vergleich zu der Gesamtstrahlung, daß ferner sehr schwache Felder genügen, um sie fortzuschaffen. Bei Apparatformen nämlich, bei denen nur wenige der an der Gegenelektrode reflektierten oder erzeugten δ-Strahlen auf die polonisierte Elektrode gelangten, besaßen die Kurven des diese verlassenden δ-Strahlenstroms bei 0 Volt schon nahezu ihren

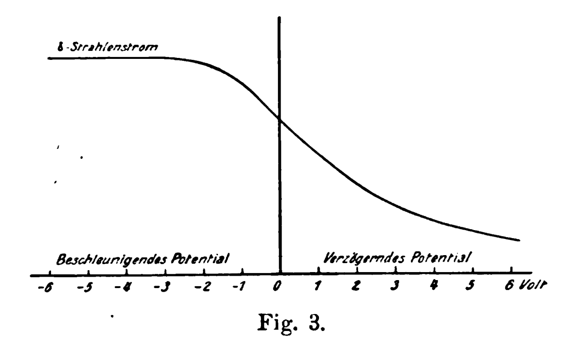


Fig. 3.

Höchstwert, welchen sie ohne remanentes Magnetfeld bei einem beschleunigenden Potential von — 0,8 bis — 1,2 Volt und mit einem solchen bei — 3 Volt erreichten. Analoge Verhältnisse ergaben sich für die Austrittsstrahlen des Aluminiums (15).

Die Ähnlichkeit der Stromspannungskurven, welche Campbell für die verschiedenen Metalle erhielt, zeigt, daß diese sich in dieser Hinsicht gleich verhalten.

Aus den großen Unterschieden, die sich dagegen für die mit Ruß bedeckten oder aus Kohle hergestellten Elektroden für die Stromspannungskurven gegenüber den mit Metallen erhaltenen bei Campbell und Pound (11) zeigten, habe ich geschlossen, daß im Gegensatz zu den glatten Metalloberflächen die an den rauhen Ruß- und Kohlenflächen erzeugten δ-Strahlen nicht alle ohne elektrisches Feld die Elektroden verlassen. Es benötigen wahrscheinlich die bei rauhen Oberflächen in ihren Vertiefungen erzeugten Sekundärstrahlen —

jedenfalls je nach ihrer anfänglichen Flugrichtung — ein mehr oder weniger starkes elektrisches Feld zum Verlassen der betreffenden Oberfläche. Dies bestätigt ein von Bumstead (8) erhaltenes Resultat. Nach ihm ist es sehr schwierig, mit einem beschleunigenden Potential Sättigung des δ-Strahlenstroms zu erhalten, wenn die δ-Strahlen an den Innenflächen von Löchern in einem Messingblech erzeugt werden. Er erklärt dies damit, daß ein Teil der δ-Strahlen durch das elektrische Feld aus den Löchern herausgezogen werden muß. Damit ist auch bewiesen, daß für das Austreten der δ-Strahlen aus einer Elektrode nicht deren Material, sondern die Oberflächenbeschaffenheit in Betracht kommt.

4. Über Ionisierungs- und Durchdringungsfähigkeit der δ-Strahlen.

Eng verknüpft mit der Geschwindigkeit der δ-Strahlen ist ihre Fähigkeit, Gase zu ionisieren, Sekundärstrahlen zu erzeugen und Materie zu durchdringen. Ältere Versuche (3), eine Ionisation durch die δ-Strahlen nachzuweisen, glückten nicht, da sie bei zu hohem Gasdruck durchgeführt wurden, bei dem die durch die δ-Strahlen hervorgebrachte Wirkung im Vergleich zu dem Ionisationsstrom der α-Strahlen unmerkbar ist.

Bei kleineren Gasdrucken dagegen kann die von den δ-Strahlen innerhalb ihrer Reichweite pro Längeneinheit ihrer Bahn erzeugte Ionenzahl die auf derselben Strecke durch die α-Strahlen erzeugte übertreffen.

Zu einer eingehenderen Untersuchung der Ionisationswirkung und Durchdringungsfähigkeit der δ-Strahlen wurden Bianu und Wertenstein (6, 9, 14, 16 u. 21) durch ihre Untersuchungen über den radioaktiven Rückstoß und die Ionisation durch Rückstoßatome geführt. Der von ihnen zur Untersuchung der Rückstoßionisation in der Regel benützte Apparat glich im Prinzip dem von Bragg zur Bestimmung der Ionisationskurven der α-Strahlen verwendeten: die durch einen Röhrensatz parallel gemachte Strahlung traf in einen kleinen durch ein Drahtnetz und eine Metallplatte gebildeten Kondensator. Der in diesem erzeugte Sättigungsstrom wurde gemessen. Und zwar zunächst bei einem Druck, bei welchem die ganze wenig durchdringende Strahlung schon in dem Luftraum vor dem Kondensator absorbiert wurde; er war nur den α-Strahlen zuzuschreiben. Da aber der von den α-Strahlen erzeugte Strom für kleine Drucke bei derartigen Anordnungen proportional dem Drucke ist, so konnte man den durch die α-Strahlen erzeugten Ionisationsstrom für die kleinsten Drucke berechnen. Die Abweichungen,

welche die bei kleinsten Drucken gemessenen Ströme von den berechneten zeigten, waren auf Ionisation durch eine leicht absorbierbare Strahlung zurückzuführen. Brachte man jetzt den Apparat in ein Magnetfeld, so nahm der durch die leicht absorbierbare Strahlung erzeugte Strom etwas ab; diese bestand also aus einem magnetisch nicht ablenkbaren und einem magnetisch ablenkbaren Teil. Daß der erstere aus Atomen des Zerfallsprodukts der benützten radioaktiven Substanz besteht, konnten die Verfasser in einigen Fällen direkt nachweisen. Der letztere verdankt dagegen, wie Wertenstein (6 u. 9) zeigte, an den Innenwänden des Rohrsatzes erzeugten δ-Strahlen seine Entstehung.

Bumstead und Mc. Gougan (17) zeigten, daß diese schnellen δ-Strahlen auch imstande sind, Sekundärstrahlen geringerer Geschwindigkeit auszulösen. Sie können schätzungsweise berechnen, daß bei dem betreffenden Versuch jedenfalls $^{11}/_{15}$ der Sekundärstrahlen nicht durch die α-Strahlen, sondern durch jene schnellen δ-Strahlen erzeugt wurden. Sie schließen daraus, daß möglicherweise die Ionisation der Gase durch α-Strahlen auch nicht direkt, sondern durch Vermittlung von an den Gasmolekülen erzeugten δ-Strahlen stattfinde.

Der Gasdruck, bei dem bei den Versuchen Bianus und Wertensteins die absorbierbare Strahlung eben noch in dem Kondensator sich bemerkbar machte, multipliziert mit der Entfernung von aktivem Präparat und Kondensator, gibt ein Maß für die Durchdringungsfähigkeit dieser Strahlung. Für die Rückstoßatome des Poloniums war dieses Produkt nahezu 70. Die von den α-Strahlen des *Ra C* erzeugte δ-Strahlung zeigte dieselbe Durchdringungsfähigkeit wie die von *Ra C* ausgesandten Rückstoßatome des *Ra D*. Das Produkt aus Druck und Reichweite war 100. Bianu hat in seiner letzten Arbeit (vgl. w. oben) gezeigt, daß die von den α-Strahlen des Poloniums erzeugten δ-Strahlen ihre Fähigkeit Luft zu ionisieren verlieren, wenn bei einem kürzesten Weg von 10 mm von Strahlenquelle zu Ionisationsraum der Luftdruck etwa 10 mm erreicht; das Produkt aus Entfernung und Druck also wie oben 100 beträgt. Das heißt aber, die Maximalgeschwindigkeit der δ-Strahlen ist auf einen Betrag von etwa 9 Volt herabgedrückt und damit die Grenze ihrer Durchdringungsfähigkeit erreicht, wenn sie bei 760 mm Druck eine Strecke von 0,13 mm durchlaufen haben, was einer Aluminiumdicke von etwa 0,08 μ entspricht. Daß diese Umrechnung gestattet ist und für die leicht absorbierbaren Strahlen annähernd dieselbe Abhängigkeit der Reichweite vom durchdrungenen Material besteht wie für die α-Strahlen, zeigt — wenigstens für die Rückstoßatome — ein Versuch von Wertenstein (24). Die Rückstoßatome wurden

nahezu vollständig absorbiert durch einen auf dem radioaktiven Präparat erzeugten Silberniederschlag von 20 $\mu\mu$ Dicke, während 16 $\mu\mu$ ihrer Reichweite in Luft entsprochen hätten. Der geringe Unterschied ist vielleicht auf dünnere Stellen im Niederschlag zurückzuführen. Aus meinen Versuchsresultaten hatte sich ergeben, daß einige δ-Strahlen noch eine Aluminiumfolie von 0,65 μ durchdrangen und demzufolge die maximale Durchdringungsfähigkeit der schnellsten δ-Strahlen 2 bis 3,5 μ Aluminium betragen könne (7). Dieser Wert ist aber, wie die obigen Versuche zeigen, viel zu groß. Mein Resultat ist demnach wahrscheinlich auf dünnere Stellen — aber nicht Löcher — der benützten Folie zurückzuführen.

5. Die Zahl der ausgesandten δ-Strahlen.

Zahlreiche Untersuchungen galten der Zahl der ausgesandten δ-Strahlen in ihrer Abhängigkeit von den verschiedensten Größen. Campbells Schlußfolgerung, daß wahrscheinlich die von einem gegebenen Bündel α-Strahlen erzeugte Zahl der δ-Strahlen vom Elektrodenmaterial unabhängig ist, wird durch gelegentliche Versuche Bumsteads (17) gestützt, die dieser jedoch selbst nicht als unbedingt sicher betrachtet. Dagegen bestätigt diesen Schluß Bianus (21) Beobachtung, daß die Abhängigkeit des den δ-Strahlen zukommenden Ionisationsstroms vom Gasdruck nur ganz geringe Unterschiede zeigt, wenn man die δ-Strahlen an verschiedenen Metallen erzeugen läßt. Demnach ist nicht nur die Geschwindigkeitsverteilung und die Maximalgeschwindigkeit, sondern auch die Zahl der schnelleren δ-Strahlen unabhängig vom Material. Dasselbe ist wohl auch bei den langsameren δ-Strahlen der Fall; dann besteht die von Campbell bisher als wahrscheinlich angesehene Unabhängigkeit der δ-Strahlung vom Material tatsächlich.

Bumstead (8) hat, auch zusammen mit Mc. Gougan (17), die Abhängigkeit der Zahl der δ-Strahlen von der Geschwindigkeit der α-Strahlen untersucht. Schon nach der ersten Arbeit besitzt die Zahl der abhängig von der Geschwindigkeit der α-Strahlen austretenden δ-Strahlen einen den Ionisationskurven in Gasen analogen Gang und ergeben wahrscheinlich alle Metalle dieselbe δ-Strahlenkurve. Die neuere Arbeit bestätigt diese Resultate. Der verwendete Apparat (Fig. 4) hatte zylindrische Gestalt.

Das Polonium befand sich bei P, der Zylinder C ließ nur nahezu parallele Strahlen austreten. Diese gelangten durch Öffnungen in den Scheiben D_1 und D_2 auf die Elektrode E, die so stark war, daß sie

alle α-Strahlen absorbierte. Die Scheiben D_1 und D_2 hatten an ihrem Umfang mehrere Löcher, die bis auf je eines mit verschieden starken Schichten von Aluminiumfolien bedeckt waren. D_2 hatte in einem Sektor kein Loch. Die Scheiben konnten durch Griffe von außen gedreht werden, während der Apparat evakuiert war. Ihre Stellung ließ sich mittels der Scheiben S_1 und S_2 und an dem Gefäße angebrachter Marken genau bestimmen. Durch Verstellung der Scheiben D_1 und D_2 konnte man die α-Strahlen direkt auf E gelangen lassen oder verschieden dicke Aluminiumschichten einschalten und damit die Geschwindigkeit der α-Teilchen verändern, oder auch die α-Strahlen vollkommen aufhalten. Ermittelt wurde bei einem positiven Potential des

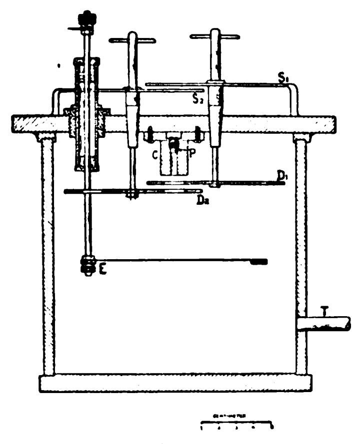


Fig. 4.

Gehäuses von 40 Volt der die gegen das Gehäuse isolierte Elektrode E verlassende δ-Strahlenstrom. Dieser war die Differenz aus den ohne und mit Magnetfeld gemessenen Strömen. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden die Stärken der δ-Strahlenströme umgerechnet für den Fall, daß sie bei Dazwischenschalten einer Aluminiumfolie in allen Fällen dieselbe ist.

Die erhaltenen Stromkurven zeigt Fig. 5.

Die Kurven besitzen große Ähnlichkeit mit den Ionisationskurven für Gase, indessen ist die Änderung mit der Geschwindigkeit der α-Strahlen nicht so groß und das Maximum der Kurve nicht so ausgeprägt. Demzufolge liegen die δ-Strahlenkurven zur Linken der Ionisationskurven. Während verschiedene Gase verschiedene Ionisationskurven geben, besitzen alle Metalle (Fig. 5) dieselbe δ-Strahlenkurve.

Daher gelangte **Bumstead** zu dem schon am Ende des zweiten Abschnitts berichteten Schluß über den Ursprung der δ-Strahlen.

Weitere Untersuchungen wurden mit einem etwas abgeänderten Apparat angestellt, bei dem man die von den α-Strahlen getroffene Platinelektrode im Vakuum ausglühen konnte. Dabei trat eine kaum merkliche Änderung der δ-Strahlenkurve ein, obwohl die Zahl der δ-Strahlen beträchtlich abgenommen hatte. Dieser Versuch stützt die Vermutung über den Ursprung der δ-Strahlen, wenn er auch diese Frage nicht endgültig entscheidet. Dazu bedarf es erst noch umfassender Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Metalle, die lange Zeit in verschiedenen Gasen sich befunden haben. Stammen die δ-Strahlen

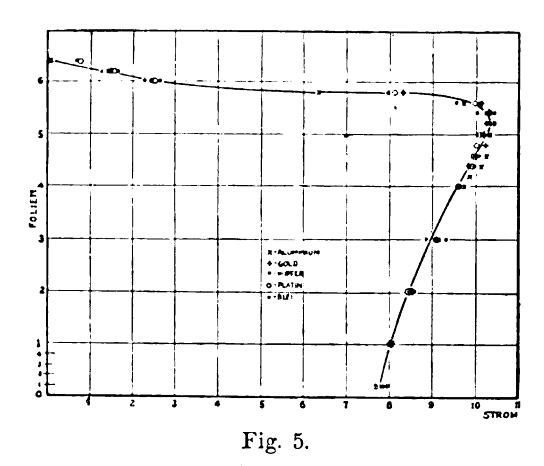


Fig. 5.

aus anhaftenden Gasschichten, so besagt das, daß die Ionisation der Gase in der Weise vor sich geht, daß die Elektronen aus den Gasmolekülen mit beträchtlicher Anfangsgeschwindigkeit ausgeschleudert werden. Wie die Ausführungen **Kleemans** (13) zeigen, besitzen die aus den Gasmolekülen austretenden Elektronen anscheinend eine Geschwindigkeitskomponente in der Flugrichtung der α-Teilchen. Bei der erwähnten Platinelektrode beobachteten **Bumstead** und Mc. **Gougan**, wenn sie vor dem Ausglühen des Platins den Apparat mit Hilfe von Kohle und flüssiger Luft evakuierten, zunächst ein Ansteigen und dann wieder eine Abnahme der zur Sättigung nötigen Spannung, während die Stromstärke von Anfang an abnahm. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist schwer möglich. Ebenso wie früher **Campbell**, so nahmen auch **Bumstead** und Mc. **Gougan** ein allmähliches zeitliches

Abnehmen des δ-Strahlenstroms infolge des Verschwindens anhaftender Gasschichten wahr, das 2—3 Tage lang bemerkt werden konnte.

Über den Einfluß anhaftender Gase auf die Zahl der δ-Strahlen unmittelbar nach dem Evakuieren führte Pound (11) zahlreiche Versuche durch. Er benutzte zylindrische Messinggefäße mit zwei Elektroden, von denen die eine mit Polonium bedeckt war. Bei dem ersten Apparat standen die Elektroden einander fest gegenüber; bei dem zweiten konnte man die aktivierte Elektrode mittels ihrer rechtwinklig umgebogenen Zuleitung im Vakuum so drehen, daß ihre Strahlen nicht auf die Gegenelektrode gelangten. Bei dem dritten Apparat konnte man die Gegenelektrode abkühlen. Zu diesem Zwecke bildete sie den Boden eines Messingzylinders, der mit der offenen Seite nach außen konzentrisch in das zylindrische Gehäuse eingebaut war. Bei dem letzten Apparat war die polonisierte Elektrode mit dem Elektrometer verbunden, bei den beiden ersten die Gegenelektrode.

Die Versuche über den Einfluß anhaftender Gase wurden meistens so durchgeführt, daß zunächst mittels einer Gaedepumpe sehr schnell der Gasdruck so weit erniedrigt wurde, daß der Ionisationsstrom klein war im Vergleich zu dem δ-Strahlenstrom. Dann wurde abhängig von der Zeit der von der Gegenelektrode ausgesandte δ-Strahlenstrom gemessen bei einem Spannungsunterschied zwischen den Elektroden, bei welchem er gesättigt war. Die in verschiedenen Gasen und nach den verschiedensten Gesichtspunkten durchgeführten Versuche hatten hauptsächlich die folgenden Resultate.

Die δ-Strahlung, welche an Messing und Kohle durch die α-Strahlen des Poloniums erzeugt wird, rührt teilweise von der Gegenwart von Gas her, das im Innern oder an der Oberfläche dieser Materialien okkludiert ist. Wird dieses Gas von den Elektroden durch Evakuieren des Gefäßes entfernt, so zeigt sich eine Abnahme der Strahlung. Evakuierte man das Gefäß in einigen Minuten bis zu sehr kleinen Gasdrucken, so erhielt man danach eine zeitliche Abnahme der Zahl der δ-Strahlen infolge des allmählichen Verschwindens der anhaftenden und eingeschlossenen Gase. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden war der δ-Strahlenstrom schon so weit gesunken, daß im weiteren Verlauf der Zeit keine bedeutende Änderung mehr eintrat. Ließ man wieder Gas einströmen, so trat eine merkliche Erholung nur dann ein, wenn das Vakuum nur sehr kurz geherrscht hatte und danach das Gas lange Zeit in dem Apparat stehen blieb. Daß ich selbst bei meinen Versuchen (7) keinen Einfluß der im Apparat vorhandenen Luft auf die δ-Strahlung fand, rührt demnach daher, daß ich meine Versuche im Vakuum stets erst

nach langem Pumpen und nach Absorbierung der Gasreste durch Kohle und flüssige Luft begann, und die Versuche mit kleinen Luftdrucken nach den Versuchen im Vakuum durchführte.

Die von Pound beobachteten Erscheinungen gleichen der Ermüdung beim lichtelektrischen Effekt. Dieser „Ermüdungseffekt“ war für Kohle größer als für Messing. Es ist dies zu erwarten, wenn der Effekt auf dem Verschwinden von Gasen beruht, da Kohle eine größere Fähigkeit besitzt, Gase zu okkludieren, als Metalle. Die an Kohle erzeugte δ-Strahlung nimmt zu, wenn die Temperatur von Zimmertemperatur auf die Temperatur der flüssigen Luft sinkt; diese Zunahme ist einer Zunahme der okkludierten Gasmenge zuzuschreiben. Da also Gase, die an Substanzen wie Kohle okkludiert sind, zur Sekundärstrahlung beitragen, so lassen sich mittels dieser Strahlung die Okklusionserscheinungen untersuchen. Pound will so zeigen, daß bei einem Metall wie Messing die Menge des an seiner Oberfläche im Vakuum festgehaltenen Gases bei der Temperatur der flüssigen Luft geringer ist, als bei gewöhnlicher Raumtemperatur.

Hinsichtlich der Zahl der von einem α-Teilchen erzeugten δ-Strahlen wurden folgende Ergebnisse erzielt: Bumstead (17) erhielt für die Aufprallstrahlen mit dem in Fig. 4 dargestellten Apparat je nach der Geschwindigkeit der α-Strahlen 7 bis 17 δ-Strahlen pro α-Teilchen. Ich habe (7) für die Austrittsstrahlen an Aluminium 20 und für die Aufprallstrahlen an Messing 17 δ-Strahlen pro α-Teilchen erhalten. Für die Zahl der pro α-Teilchen die polonisierte Elektrode verlassenden δ-Strahlen erhielt ich 60, während Kennedy (5) etwa 125 gezählt hat.

Wenn Campbell (12) meine Zahlen als „nicht entscheidend“ bezeichnet, so dürfte das auf Mißverständnissen beruhen, die ich ausführlich aufgeklärt habe (19).

Daß es auch nicht wahrscheinlich ist, daß ein merklicher Bruchteil der δ-Strahlen bei diesen Versuchen seine Entstehung den Rückstoßatomen[1]) verdankt, zeigen die Erfahrungen Wertensteins (14 u. 16), der feststellte, daß sich beim Polonium nur dann Rückstoßatome bemerkbar machen, wenn die aktive Schicht äußerst dünn ist. Nun hatte ich aber, um eine kräftige α-Strahlung zu erhalten, meine Elektroden

1) Von allgemeinerem Interesse ist, daß Perrin (27) darauf hinweist, daß möglicherweise bei der Bestimmung der Ladung des α-Teilchens ohne Dazwischenschalten von Aluminiumfolien, wie sie Regener durchgeführt hat, infolge des Einflusses der positiv geladenen Rückstoßatome etwas zu große Werte erhalten wurden.

sehr stark aktiviert. Auch ist es nicht möglich, daß eine merkliche Zahl durch schnellere δ-Strahlen erzeugt wurde, da diese nur in sehr geringer Zahl vorhanden waren. Jedoch ist es nicht zulässig, irgendeine der bisherigen Bestimmungen der Zahl der pro α-Teilchen erzeugten δ-Strahlen zu verallgemeinern und etwa die von mir gefundenen 17 Aufprallstrahlen als die Strahlung irgendeines anderen Körpers (12), auf den α-Strahlen treffen, zu bezeichnen. Diese Zahl gilt nur für die gegebenen Verhältnisse (7), ebenso wie die 60 δ-Teilchen pro α-Teilchen eben gerade das damals verwendete Poloniumpräparat aussandte. Ebenso gilt die Zahl der Austrittsstrahlen aus Aluminium nur für direktes Bedecken des Poloniumpräparats. Das alles zeigen die folgenden Betrachtungen.

Je dicker die aktive Schicht, um so kleiner ist die Zahl der pro α-Teilchen sie verlassenden δ-Strahlen (und Rückstoßatome) infolge der großen Durchdringungsfähigkeit der ersteren und der geringen der letzteren. Die Zahl der pro α-Teilchen austretenden Aufprall- und Austrittsstrahlen andererseits hängt sehr von der Geschwindigkeit der erzeugenden α-Strahlen ab und muß daher auch von dem mittleren Winkel abhängen, unter dem die α-Strahlen die Elektrodenoberfläche treffen. Für die Zahl der sekundären β-Strahlen hat in der Tat Mc. Clelland (22) eine Abhängigkeit vom Einfallswinkel der primären β-Strahlen gefunden.

6. Über einige Forschungsergebnisse aus verwandten Gebieten.

Es seien hier noch einige Untersuchungen erwähnt, die möglicherweise bei einer weiteren Erforschung der δ-Strahlen von Belang sind.

Chadwick (33) hat gezeigt, daß anscheinend α-Strahlen ebenso wie β-Strahlen γ-Strahlen erzeugen, allerdings bei den meisten radioaktiven Stoffen nur in geringem Maße.

Compton (28) hat die Einwirkung der Kontaktpotentialdifferenzen auf die Gestalt der Kurven, welche man für die Geschwindigkeitsverteilung der lichtelektrischen Strahlen erhält, untersucht und gefunden, daß diese Kurven zu höheren oder niederen Potentialen verschoben werden je nach der zwischen den aus verschiedenen Metallen hergestellten Elektroden herrschenden Kontaktpotentialdifferenz. Die maximale Verschiebung betrug hierbei 1,16 Volt. Eliminiert man den Voltaeffekt oder verwendet man für beide Elektroden das gleiche Metall, so fallen die Geschwindigkeitsverteilungskurven für alle Metalle nahezu zusammen. Daraus folgt, daß auch bei Versuchen über δ-Strahlen

mit Elektroden aus demselben Metall keine merkliche Beeinflussung durch den Voltaeffekt vorhanden sein kann.

Hughes (26) untersuchte den Einfluß einer verschiedenen Behandlung der Elektrodenoberflächen auf die Maximalgeschwindigkeit der lichtelektrischen Strahlen. Er zeigte, daß es sehr schwer ist zu entscheiden, ob eine Metalloberfläche frei von jeder hemmenden oder beschleunigenden Schicht ist. Man muß also stets mit kleinen Verschiebungen der Geschwindigkeitsverteilungskurven rechnen, die jedoch nur groß wird (bis 5 Volt), wenn man zwischen den Elektroden eine elektrische Entladung übergehen läßt. Diese Feststellung stimmt mit den Beobachtungen von v. Baeyer überein, dagegen findet Hughes, daß nicht Wasserstoff, sondern Sauerstoff eine hemmende Wirkung ausübt, wenn er den Elektroden anhaftet.

Dies bestätigen neuere Beobachtungen von Franck und Hertz (36). Diese zeigen auch, daß die elektrischen Doppelschichten ihre Ursache jedenfalls in einem Anlagern von Elektronen an okkludierte Gasschichten haben, und daß man sie durch möglichst starkes Evakuieren fortbringen kann. Auch scheinen sich Doppelschichten am Platin schwerer auszubilden als an anderen Metallen.

Die reinsten Metalloberflächen erhält man nach der Ansicht von Hughes (26) durch Destillation der Metalle im Vakuum.

Andere, mehr vorläufige Versuche (34) scheinen dafür zu sprechen, daß, je dünner eine bestrahlte Metallschicht, um so größer die Geschwindigkeit der lichtelektrischen Strahlen ist.

Dagegen hat Herrmann (31) das auffallende Resultat erhalten, daß Metallflächen, die im Vakuum abgeschabt wurden, bei Vermeidung jeder Hochspannungsentladung ohne beschleunigendes Potential überhaupt keine lichtelektrischen Strahlen aussandten.

Von Interesse ist auch, daß Hull (29) im Gegensatz zu anderen Forschern keine merkliche Reflexion der lichtelektrischen Strahlen beobachtete.

Erlangen, 28. Mai 1913.

(Eingegangen 30. Mai 1913.)

Neuere Untersuchungen über die Brownsche Bewegung.

Von **The Svedberg.**

Die in diesem Bericht gegebene zusammenfassende Darstellung der Fortschritte der Forschung über die Brownsche Bewegung umfaßt die seit dem Anfang des 20. Jahrhunderts erschienenen Arbeiten*). Es wurde das Hauptgewicht auf die experimentellen Untersuchungen gelegt; die theoretischen habe ich nur insofern berücksichtigt, als sie für die experimentelle Erforschung der Erscheinung von Bedeutung sind. Die modernen Untersuchungen über die Brownsche Bewegung sind wohl eigentlich erst von 1905 an, von dem Erscheinen der molekularkinetischen Theorie der Brownschen Bewegung, zu rechnen, doch habe ich es für gut erachtet, auch kurz die wenigen Arbeiten aus den Jahren 1900—1905 zu behandeln, besonders weil sich einige der späteren experimentellen Studien an dieselben anschließen. Die neuesten, bisher in keiner zusammenfassenden Darstellung behandelten Untersuchungen sind am ausführlichsten referiert worden, so auch diejenigen von den wichtigeren Arbeiten, die in wenig bekannten oder schwer zugänglichen Publikationen veröffentlicht worden sind.

1. Literaturverzeichnis.

1900.

1. Exner, F., Notiz zu Browns Molekularbewegung. Ann. d. Phys. [4] 2, 843—847, 1900.
2. Lippmann, G., La théorie cinétique des gaz et le principe de Carnot. Rapp. Congr. Int. d. Phys. Paris 1900, 1, 546—550, 1900.

1903.

3. Atterberg, A., Studier i jordanalysen. Svenska Landtbruks-Akad. Handl. 1903, S. 185—253.
4. Raehlmann, E., Ultramikroskopische Untersuchungen über Farbstoffe und Farbstoffmischungen und deren physikalisch-physiologische Bedeutung. Phys. Zeitschr. 4, 884—890, 1903.
5. v. Smoluchowski, M., Contribution à la théorie de l'endosmose et de quelques phénomènes corrélatifs. Bull. de l'acad. de Cracovie, Cl. sc. math. et nat. 1903, S. 182—199.

---

*) Für die älteren Untersuchungen siehe Svedberg, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912.

1904.

6. Diehl, F., Über die innere Struktur des Wassers und deren Einfluß auf Bildung kolloidaler Lösungen. Diss. Heidelberg 1904.
7. v. Smoluchowski, M., Festschrift, Ludwig Boltzmann gewidmet, Leipzig 1904. S. 626.

1905.

8. Einstein, A., Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. Ann. d. Phys. [4] **17**, 549—560, 1905.
9. Linder, E. u. Picton, H., Solution and pseudo-solution IV. Journ. Chem. Soc. **87**, 1906—1936, 1905.
10. Sutherland, W., The measurement of longe molecular masses. Australasian Assoc. 10th. Meeting, Dunedin 1904. S. 117—121, 1905.
11. Sutherland, W., A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin. Phil. Mag. [6] **9**, 781—785, 1905.
12. Zsigmondy, R., Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905.

1906.

13. Bredig, G., Über heterogene Katalyse und ein neues Quecksilberoxyd. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 581—587, 1906.
14. Cotton, A. u. Mouton, H., Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques, Paris 1906.
15. Einstein, A., Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. Ann. d. Phys. [4] **19**, 289—306, 1906.
16. Einstein, A., Zur Theorie der Brownschen Bewegung. Ann. d. Phys. [4] **19**, 371—381, 1906.
17. Ostwald, W. (Referat von Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide). Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 383, 1906.
18. Perrin, J., La discontinuité de la matière. Revue du Mois **1**, 323, 1906.
19. v. Smoluchowski, M., Sur le chemin moyen parcouru par les molécules d'un gaz et sur son rapport avec la théorie de la diffusion. Bull. de l'acad. de Cracovie, Cl. sc. math. et nat. 1906, S. 202—213.
20. v. Smoluchowski, M., Essai d'une théorie cinétique du mouvement Brownien et des milieux troubles. Bull. de l'acad. de Cracovie, Cl. sc. math. et nat. 1906, S. 577—602.
21. v. Smoluchowski, M., Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. Ann. d. Phys. [4] **21**, 756 bis 780, 1906.
22. Svedberg, T., Über die Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 853—860, 1906; Arkiv f. Kemi etc. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad. B. 2, Nr. 29, 1907.
23. Svedberg, T., Über die Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen. (Zweite Mitteilung.) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 909—910, 1906; Arkiv f. Kemi etc. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad. Bd. 2, Nr. 34, 1907.
24. Teletow, J., Katalytische Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Inaug.-Diss. Heidelberg 1906, S. 72.

1907.

25. Duclaux, J., Recherches sur les substances colloïdales. Journ. de chim. phys. **5**, 29—56, 1907.
26. Dumanski, A., Ultramikroskopische Untersuchungen des Eisenhydroxydhydrosols. Kolloid-Zeitschr. **2**, 10—12, 1907.
27. Ehrenhaft, F., Über eine der Brownschen Molekularbewegung in den Flüssigkeiten gleichartige Molekularbewegung in den Gasen und deren molekularkinetischer Erklärungsversuch. Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. Abt. IIa, **116**, 1139—1149, 1907.
28. Einstein, A., Theoretische Bemerkungen über die Brownsche Bewegung. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 41—42, 1907.
29. Einstein, A., Über die Gültigkeitsgrenze des Satzes vom thermodynamischen Gleichgewicht und über die Möglichkeit einer neuen Bestimmung der Elementarquanta. Ann. d. Phys. [4] **22**, 569—572, 1907.
30. Freundlich, H., Über Kolloidfällung und Adsorption. Kolloid-Zeitschr. **1**, 321—331, 1907.
31. Ladenburg, R., Über den Einfluß von Wänden auf die Bewegung einer Kugel in einer reibenden Flüssigkeit. Ann. d. Phys. [4] **23**, 447 bis 458, 1907.
32. Lamb, Hydrodynamik. Leipzig 1907, S. 689.
33. Lorentz, H. A., Ein allgemeiner Satz, die Bewegung einer reibenden Flüssigkeit betreffend, nebst einigen Anwendungen desselben. Abhandlungen über theoretische Physik von H. A. Lorentz I, 23—42. Leipzig u. Berlin 1907.
34. Molisch, H., Über die Sichtbarmachung der Bewegung mikroskopisch kleinster Teilchen für das freie Auge. Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **116**, I, 467—473, 1907.
35. Molisch, H., Über die Brownsche Molekularbewegung in Gasen, sichtbar gemacht durch ein gewöhnliches Mikroskop. Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie **24**, 97—103, 1907.
36. Molisch, H., Über Brownsche Molekularbewegung. Kolloid-Zeitschr., Suppl.-Heft 1, IX—X, 1907.
37. Müller, B., Allgemeine Chemie der Kolloide. Leipzig 1907.
38. Richarz, F., Bemerkung über Molekularbewegung und den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Sitzungsber. Ges. Naturw. Marburg 1907, S. 188—191.
39. Seddig, M., Über Abhängigkeit der Brownschen Molekularbewegung von der Temperatur. Sitzungsber. Ges. Naturw. Marburg 1907, S. 182 bis 188.
40. v. Smoluchowski, M., Théorie cinétique de l'opalescence des gaz à l'état critique et de certains phénomènes corrélatifs. Bull. de l'acad. de Cracovie, Cl. sc. math. et nat. 1907, S. 1057—1075.
41. Svedberg, T., Über die Bedeutung der Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen für die Beurteilung der Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Arkiv f. Kemi etc. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad. Stockholm B. 3, Nr. 3, 1907; Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 451—458, 1907.

42. **Svedberg, T.**, Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen. Nova acta reg. soc. sc. Upsaliensis ser. 4, vol. 2, Nr. 1. Upsala 1907.
43. v. Wesendonk, K., Über den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie und die sogenannten Molekularbewegungen. Naturw. Rundschau **22**, 262—263, 1907.

1908.

44. Chaudesaigues, Le mouvement brownien et la formule d'Einstein. Compt. rend. **147**, 1044—1046, 1908.
45. Duclaux, J., Pression osmotique et mouvement brownien. Compt. rend. **147**, 131—134, 1908.
46. Einstein, A., Elementare Theorie der Brownschen Bewegung. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 235—239, 1908.
47. Henri, V., Étude cinématographique des mouvements browniens. Compt. rend. **146**, 1024—1026, 1908.
48. Henri, V., Influence du milieu sur les mouvements browniens. Compt. rend. **147**, 62—65, 1908.
49. Langevin, P., Sur la théorie du mouvement brownien. Compt. rend. **146**, 530—533, 1908.
50. Perrin, J., L'agitation moléculaire et le mouvement brownien. Compt. rend. **146**, 967—970, 1908.
51. Perrin, J., La loi de Stokes et le mouvement brownien. Compt. rend. **147**, 475—476, 1908.
52. Perrin, J., L'origine du mouvement brownien. Compt. rend. **147**, 530 bis 532, 1908.
53. Perrin, J., Grandeur des molécules et charge de l'électron. Compt. rend. **147**, 594—596, 1908.
54. Perrin, J., Peut-on peser un atome avec précision? Revue du Mois **3**, 513—538, 1908.
55. Seddig, M., Über die Messung der Temperaturabhängigkeit der Brownschen Molekularbewegung. Phys. Zeitschr. **9**, 465—468, 1908.
56. v. Smoluchowski, M., Molekularkinetische Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen. Ann. d. Phys. [4] **25**, 205—226, 1908.

1909.

57. Broglie, de, Enregistrement photographique des trajectoires browniennes dans les gaz. Compt. rend. **148**, 1163—1164, 1909.
58. Broglie, de, Sur des mesures de mouvements browniens dans les gaz et la charge des particules en suspension. Compt. rend. **148**, 1315 bis 1318, 1909.
59. Broglie, de, Etude sur les suspensions gazeuses. Le Radium **6**, 203 bis 209, 1909.
60. Duclaux, J., Quelques points de la théorie des colloïdes. Journ. de chim. phys. **7**, 405—416, 1909.
61. Freundlich, H., Kapillarchemie (S. 324—331). Leipzig 1909.
62. Hertz, P., Über den gegenseitigen durchschnittlichen Abstand von

Punkten, die mit bekannter mittlerer Dichte im Raume angeordnet sind. Math. Ann. **67**, 387—398, 1909.

63. Jahn, St., Über einen Fortschritt in der atomistischen Auffassung der Materie. Dieses Jahrb. **6**, 229—242, 1909.
64. Ostwald, Wo., Grundriß der Kolloidchemie (S. 182—186). Dresden 1909; 2. Aufl. (231—244), Dresden 1911; 3. Aufl. (231—244), Dresden 1912.
65. Perrin, J., Le mouvement brownien de rotation. Compt. rend. **149**, 549—551, 1909.
66. Perrin, J. u. Dabrowski, St., Mouvement brownien et constantes moléculaires. Compt. rend. **149**, 477—479, 1909.
67. Perrin, J., Mouvement brownien et réalité moléculaire. Ann. de chim. et de phys. (8) **18**, 5—114, 1909.
68. Perrin, J., Wie wägt man ein Atom? Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 269—277, 1909.
69. Seddig, M., Messung der Temperaturabhängigkeit der Brownschen Molekularbewegung. Habilitationsschrift, Frankfurt a. M. 1909.
70. Siedentopf, H., Über ultramikroskopische Abbildung. Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie **26**, 391—410, 1909; Phys. Zeitschr. **10**, 778 bis 779, 1909.
71. Svedberg, T., Diffusionsgeschwindigkeit und Teilchengröße disperser Systeme. Zeitschr. f. phys. Chem. **67**, 105—111, 1909; Arkiv f. Kemi etc. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad. B. **3**, Nr. 22, 1909.
72. Svedberg, T., The Brownian Movements. Ion **1**, 373—402, 1909.

1910.

73. Broglie, de, Untersuchung über die gasförmigen Suspensionen. Phys. Zeitschr. **11**, 33—39, 1910.
74. Corbino, O. M., Sulle forze quasi-elastiche dovute ai movimenti browniani. Rend. R. Acc. dei Lincei **19**, 1. Sem. 817—823, 1910; Nuov. Cim. (5) **20**, 5—12, 1910.
75. Corbino, O. M., Über das Majoranaphänomen in oszillatorischen Feldern und die von der Brownschen Bewegung herrührende der Orientierung entgegenwirkende Kraft. Phys. Zeitschr. **11**, 756—761, 1910.
76. Cunningham, E., On the velocity of steady fall of spherical particles through fluid medium. Proc. roy. soc. A. **83**, 357—365, 1910.
77. Einstein, A. u. Hopf, L., Über einen Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung und seine Anwendung in der Strahlungstheorie. Ann. d. Phys. (4) **33**, 1096—1104, 1910.
78. Einstein, A. u. Hopf, L., Statistische Untersuchung der Bewegung eines Resonators in einem Strahlungsfeld. Ann. d. Phys. (4) **33**, 1105 bis 1115, 1910.
79. Einstein, A., Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustands. Ann. d. Phys. (4) **33**, 1275—1298, 1910.
80. Hillers, W., Neubestimmungen der Loschmidtschen Zahl. Beilage z. Berichte über d. 76. Schuljahr Realgymnas. d. Johanneums Hamburg 1910; Beibl. z. d. Ann. d. Phys. **35**, 1137, 1911.

81. Perrin, J., Die Brownsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle. Kolloidchem. Beihefte **1**, 221—300, 1910.
82. Siedentopf, H., Über einen neuen Fortschritt in der Ultramikroskopie. Ber. d. Deutsch. phys. Ges. **12**, 1—42, 1910.
83. Svedberg, T., Einige Bemerkungen über die Brownsche Bewegung. Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 571—576, 1910.
84. Svedberg, T., Die Methoden zur Messung der Brownschen Bewegung. Kolloid-Zeitschr. **8**, 1—7, 1910.
85. Svedberg, T., Eine neue Methode zur Prüfung der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für kolloide Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 547—556, 1910.
86. Svedberg, T., Über die Entwicklung eines Grundproblems der Kolloidchemie. Gedenkboek aangeboden aan J. M. van Bemmelen, Helder 1910. S. 129—134.

1911.

87. Arnold, H. D., Limitations imposed by slip and inertia terms upon Stokes's law for the motion of spheres through liquides. Phil. Mag. **22**, 755—775, 1911.
88. Böhi, P., Untersuchungen zur Kapillar- und Diffusionsanalyse. Gerichtl.-med. Diss. Zürich 1911.
89. Böhi, P., Eine neue Methode zur Bestimmung der Avogadroschen Zahl *N*. Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. Zürich **56**, 183—212, 1911.
90. Fletcher, H., A verification of the theory of brownian movements and a direct determination of the value of Ne for gaseous ionization. Phys. Rev. **33**, 81—110, 1911.
91. Fletcher, H., Vérification de la théorie du mouvement brownien et détermination de la valeur de Ne pour l'ionisation des gaz. Le Radium **8**, 279—286, 1911.
92. Fletcher, H., A Contribution to the theory of brownian movements with experimental applications. Phys. Rev. **32**, 251—251, 1911.
93. Fletcher, H., Einige Beiträge zur Theorie der Brownschen Bewegung mit experimentellen Anwendungen. Phys. Zeitschr. **12**, 202—208, 1911
94. Hadamard, J., Mouvement permanent lent d'une sphère liquide et visqueuse dans un liquide visqueux. Compt. rend. **152**, 1735—1738, 1911.
95. Henri, V. u. Lifchitz, S., Étude cinématographique de l'écartement des particules ultramicroscopiques produit par des chocs sonores très rapides. Compt. rend. **152**, 953—955, 1911.
96. König, W., Sur l'écartement des particules ultramicroscopiques produit par des chocs sonores très rapides. Compt. rend. **152**, 1160 bis 1163, 1911.
97. Lifchitz, S., Écartement des particules dans les mouvements browniens à l'aide des chocs sonores très rapides. Compt. rend. **152**, 761—762, 1911.
98. Perrin, J., Les déterminations des grandeurs moléculaires. Compt. rend. **152**, 1165—1168, 1911.

99. **Perrin**, J., Les grandeurs moléculaires (nouvelles mesures). Compt. rend. **152**, 1380–1382, 1911.
100. **Perrin**, J. u. **Bjerrum**, N., L'agitation moléculaire dans les fluides visqueux. Compt. rend. **152**, 1569—1571, 1911.
101. **Rybczynski**, W., Über die fortschreitende Bewegung einer flüssigen Kugel in einem zähen Medium. Bull. de l'acad. de Cracovie, Cl. sc. math. et nat. 1911, S. 40—46.
102. **Stock**, J., Über die Bewegung einer Kugel in einem zähen Medium längs einer ebenen Wand. Bull. de l'acad. de Cracovie, Cl. sc. math. et nat. 1911, S. 18—27.
103. **Svedberg**, T. u. **Inouye**, K., Über die Eigenbewegung der Teilchen in kolloiden Lösungen. Dritte Mitteilung. Arkiv f. Kemi etc. utg. af K. Svenska-Akad. B. **4**, Nr. 19, 1911.
104. **Svedberg**, T., Diffusionshastighet och kornstorlek i dispersa system. II. Arkiv f. Kemi etc. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad. B. **4**, Nr. 12, 1911.
105. **Svedberg**, T., Prüfung der Gültigkeit der **van der Waals**schen Zustandsgleichung für kolloide Lösungen. Kolloid-Zeitschr. **9**, 219 bis 224, 1911.
106. **Svedberg**, T. u. **Inouye**, K., Eine neue Methode zur Prüfung der Gültigkeit des **Boyle-Gay-Lussac**schen Gesetzes für kolloide Lösungen. (Zweite Mitteilung.) Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 145—191, 1911.
107. **Zangger**, H., Die Bestimmung der **Avogadro**schen Zahl N; die untere Teilungsgrenze der Materie (deren Bedeutung für Biologie und Medizin). Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. Zürich **56**, 168—182, 1911.
108. **Zangger**, H., Eine neue einfache Methode zur Bestimmung der **Avogadro**schen Zahl N. Kolloid-Zeitschr. **9**, 216—218, 1911.

1912.

109. **Billitzer**, J., Die Atomtheorie im Lichte der neueren Forschungsergebnisse. Österr. Chem.-Zeitung [2] **15**, 72—78, 1912.
110. **Broglie**, de, Sur des observations du mouvement brownien dans les gaz à basse pression. Compt. rend. **154**, 112—113, 1912.
110a. **Brillouin**, L., Diffusion de granules animés d'un mouvement brownien. Ann. de chim. et de phys. (8) **27**, 412—423, 1912.
111. v. **Ettenreich**, R., Über die **Brown**sche Bewegung und die Zufallsgesetze. Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **121**, Abt. IIa, 1163 bis 1187, 1912.
112. **de Haas-Lorentz**, G. L., Over de theorie van de **Brown**'sche beweging en daarmede verwante verschijnselen. Diss. Leiden 1912.
113. **Hadamard**, J., Sur une question relative aux liquides visqueux. Compt. rend. **154**, 109, 1912.
114. **Ilijn**, B., Prüfung der Gültigkeit der Gesetze von **Boyle-Mariotte** und **Gay-Lussac** für Emulsionen. Journ. Russ. phys.-chem. Ges., phys. Teil **43**, 134—142, 1912.
115. **Ilijn**, B., Über die Verteilung der Teilchen in Emulsionen der Höhe nach bei der **Brown**schen Bewegung. Journ. Russ. phys.-chem. Ges., phys. Teil **44**, 157—158, 1912.

116. Lifchitz, S., L'écartement des particules dans le mouvement brownien. Le choc explosif de l'étincelle est la cause du phénomène. Compt. rend. **154**, 689—691, 1912.
117. Lifchitz, S., Écartement des particules dans le mouvement brownien. Formation des tourbillons. Compt. rend. **154**, 1084—1086, 1912.
118. Lifchitz, S., L'écartement des particules dans le mouvement brownien. Phénomène des bords. Compt. rend. **154**, 1218—1220, 1912.
119. Millikan, R. A., New proofs of the kinetic theory of matter and the atomic theory of electricity. Popular science monthly april (may) 1912.
119a. Perrin, J., Les preuves de la réalité moléculaire. La théorie du rayonnement et les quanta. Paris 1912. S. 153—253.
120. Przibram, K., Über die Brownsche Bewegung nicht kugelförmiger Teilchen. Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **121**, Abt. IIa. Dezember 1912.
121. Seddig, M., Messung der Temperaturabhängigkeit der Brown-Zsigmondyschen Bewegung. Zeitschr. f. anorg. Chem. **73**, 360—384, 1912.
122. v. Smoluchowski, M., Experimentell nachweisbare, der üblichen Thermodynamik widersprechende Molekularphänomene. Phys. Zeitschr. **13**, 1069—1080, 1912.
123. v. Smoluchowski, M., On the practical applicability of Stokes' law of resistance, and the modifications of it required in certain cases. International Congress of Mathematicians, Cambridge, August 1912.
124. Svedberg, T., Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912 (S. 89—201).
125. Zsigmondy, Kolloidchemie (S. 39—42). Leipzig 1912.

1913.

126. Millikan, R. A., Brownian movements in Gases at low pressures. Phys. Rev. (2) **1**, 218—221, 1913.
127. Nordlund, J., Über die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für die Bewegung von Flüssigkeitstropfen in Flüssigkeiten. Arkiv f. Mathematik etc. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad. B. **9**, Nr. 13, 1913.
127a. Perrin, J., Les preuves de la réalité moléculaire. Les idées modernes sur la constitution de la matière. Paris 1913. S. 1—53.
128. v. Smoluchowski, M., Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie. Phys. Zeitschr. **14**, 261—262, 1913.
129. Westgren, A., Über die kinetische Energie der Teilchen in kolloiden Lösungen. Arkiv f. Mathematik etc. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad. Stockholm B. **9**, Nr. 5, 1913.
130. Westgren, A., Eine neue Methode zur Prüfung der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für kolloide Lösungen. (Dritte Mitteilung.) Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 151—195, 1913.

2. Kinetische Energie und Diffusion suspendierter Teilchen.

Von denjenigen Forschern, welche während des 19. Jahrhunderts sich mit dem Studium der Brownschen Bewegung beschäftigt haben,

ist oft die Meinung geäußert worden, daß die spontanen Bewegungen suspendierter Teilchen als eine Folge der Wärmebewegung der Moleküle zu betrachten sind, d. h. daß die Brownsche Bewegung eine wirkliche Molekularbewegung ist und suspendierte Teichen folglich als „große Moleküle" aufzufassen sind. Dieser Gedanke wurde zum erstenmal 1905 von Einstein (8) mathematisch formuliert und begründet. Im Anschluß an frühere theoretische Untersuchungen über die molekularkinetische Wärmetheorie*) zeigte er, daß der osmotische Druck überhaupt als eine direkte Folge dieser Theorie anzusehen ist, und daß suspendierte Teilchen und gelöste Moleküle, wenn ihre Anzahl pro Volumeneinheit gleich ist, in osmotischer Hinsicht vollkommen gleichwertig sind, vorausgesetzt, daß die Verdünnung hinreichend groß ist. Man hat also

$$p = \frac{R\,T}{N} n,$$

wenn

p = den osmotischen Druck,
R = die Gaskonstante,
T = die absolute Temperatur,
N = die Anzahl Moleküle in einem Grammolekül (= die Avogadrosche Konstante),
n = die Anzahl Moleküle oder suspendierte Teilchen pro Volumeinheit

bedeuten.

In einem zweiten Aufsatz (16) zeigte er 1906, daß suspendierte Teilchen unter der gleichzeitigen Wirkung der Schwerkraft und ihres eigenen osmotischen Druckes sich so verteilen, daß die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen eines Teilchens im Abstande x vom Gefäßboden eine Exponentialfunktion von x ist und daß somit die Dichte der Suspension eine Exponentialfunktion der Höhe ist. Er behandelt zuerst ganz allgemein ein physikalisches System von der absoluten Temperatur T, das mit seiner Umgebung im thermischen Gleichgewicht steht. Dieses System sei durch die Zustandsparameter $p_1 \, p_2 \cdots\cdots p_n$ (z. B. die Koordinaten und Geschwindigkeitskomponenten aller individuellen Massenteilchen des Systems) in molekularkinetischem Sinne vollständig bestimmt. Unter diesem Umstande findet er die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem zufällig gewählten Zeitpunkt die Parameter $p_1 \, p_2 \cdots\cdots p_n$ innerhalb des Gebiets $dp_1 \cdot dp_2 \cdot \cdots\cdots dp_n$ liegen

*) Ann. d. Phys. (4) **9**, 417, 1902; **11**, 170, 1903.

$$dw = Ce^{-\frac{N}{RT}E} dp_1 \cdot dp_2 \cdot \cdots \cdot dp_n,$$

wo

$C =$ eine Konstante,

$E =$ die Energie

bedeuten.

Ist α ein experimentell zugänglicher Parameter, das von den Parametern $p_1 p_2 \cdots p_n$ eindeutig bestimmt ist, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Wert von α zwischen α und $\alpha + d\alpha$ liegt,

$$A\,d\alpha = \int Ce^{-\frac{N}{RT}E} dp_1 \cdot dp_2 \cdot \cdots \cdot dp_n,$$

wobei das Integral über die hier in Frage kommenden Wertkombinationen von $p_1 p_2 \cdots p_n$ zu erstrecken ist und A als von α unabhängig vorausgesetzt ist. Wirkt auf das System eine äußere Kraft, die nur von α abhängt und das Potential $\varphi(\alpha)$ besitzt, so gilt

$$dw' = C'e^{-\frac{N}{RT}(E+\varphi)} dp_1 \cdot dp_2 \cdot \cdots \cdot dp_n.$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Wert von α zwischen α und $\alpha + d\alpha$ liegt, ist

$$dW = A'e^{-\frac{N}{RT}\varphi} d\alpha,$$

wo A' von α unabhängig ist.

Ist die äußere Kraft die Schwere, so hat man

$$dW = \text{const}\, e^{-\frac{N}{RT}kx} dx,$$

wo

$k =$ die scheinbare Schwere eines Teilchens,

$x =$ den vertikalen Abstand vom Boden

bedeuten.

Für zwei x-Werte, x_1 und x_2, hat man also

$$\frac{dW_2}{dW_1} = e^{-\frac{N}{RT}k(x_2 - x_1)}$$

und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß das Wahrscheinlichkeitsverhältnis $\frac{dW_1}{dW_2}$ durch das Verhältnis der Dichten δ_1 und δ_2 der Suspension in den Höhen x_1 und x_2 ersetzt werden kann

$$\frac{\delta_2}{\delta_1} = e^{-\frac{N}{RT}k(x_2 - x_1)}$$

oder

$$N = \frac{RT}{k(x_2 - x_1)} \ln \frac{\delta_1}{\delta_2}.$$

v. Smoluchowski (20, 21) hat 1906 hervorgehoben, daß die Teilchen einer Suspension unter dem Einfluß der Schwere und der Brownschen Bewegung sich ganz so verhalten müssen, wie es die atmosphärische Druckformel angibt, d. h. daß

$$\frac{\delta_2}{\delta_1} = e^{-a(x_2 - x_1)} .$$

Perrin (50) hat 1908 eine einfache Ableitung dieses Verteilungsgesetzes gegeben.

Wenn

x = wie früher, den vertikalen Abstand eines Punktes vom Boden des die Suspension enthaltenden Gefäßes,

n = die Anzahl Teilchen pro Volumeneinheit in dieser Höhe,

p_1 = den osmotischen Druck in der Höhe x,

p_2 = den osmotischen Druck in der Höhe $x + dx$,

k = das scheinbare Gewicht eines Teilchens

bedeuten, so ist nach bekannten Formeln der kinetischen Gastheorie, unter Voraussetzung, daß die mittlere kinetische Energie eines suspendierten Teilchens gleich diejenige eines Moleküls bei gleicher Temperatur ist,

$$p_1 = n \frac{RT}{N},$$

$$p_2 = (n + dn) \frac{RT}{N}, \qquad p_1 - p_2 = - \frac{RT}{N} dn .$$

Diese osmotische Druckkraft, $p_1 - p_2$, wird durch das Gewicht der suspendierten Teilchen zwischen den durch x und $x + dx$ gehenden Horizontalebenen kompensiert, d. h.

$$- \frac{RT}{N} dn = kn\,dx$$

und also

$$\frac{dn}{n} = - \frac{N}{RT} k\,dx$$

oder integriert

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{N}{RT} k (x_2 - x_1)} ,$$

$$N = \frac{RT}{k(x_2 - x_1)} \ln \frac{n_1}{n_2} .$$

Das Verteilungsgesetz ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Gasgesetze gültig sind und daß alle Teilchen der Suspension dasselbe scheinbare Gewicht besitzen. Sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt, so treten Abweichungen ein. Für den speziellen Fall, daß

$$\beta / \beta_0 = 1 - K n,$$

wo

β = die Kompressibilität der Suspension,

β_0 = die bei Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes zu erwartende Kompressibilität derselben,

n = die Anzahl Teilchen pro Volumeneinheit

bedeuten, hat Westgren (129) 1913 die Verteilungsformel

$$\frac{\dfrac{n_2}{1 - K n_2}}{\dfrac{n_1}{1 - K n_1}} = e^{-\frac{N}{RT} k (x_2 - x_1)}$$

abgeleitet.

In diesem Falle ist also die Konzentration der Suspension keine Exponentialfunktion der Höhe. Für kleine Werte von n nähert sich jedoch die Gleichung der Einsteinschen Form.

Westgren hat auch den Einfluß einer Ungleichkörnigkeit der Suspension, d. h. einer Inkonstanz von k, auf der Teilchenverteilung mathematisch behandelt. In den Suspensionen und kolloiden Lösungen kommen nämlich oft Teilchen verschiedener Größe vor, und es ist von Wichtigkeit, zu wissen, ob in diesem Falle die exponentielle Verteilung zustande kommt oder nicht. Die Rechnung hat diese Frage in verneinendem Sinne beantwortet. Nach diesem Befunde kann also die exponentielle Verteilung als ein Kriterium der Gleichkörnigkeit benutzt werden. Gehorcht die Häufigkeitsverteilung der Teilchengrößen annähernd dem Maxwellschen Wahrscheinlichkeitsgesetz, so kann man sich nach Westgren eine Vorstellung davon machen, wie sich die Abweichung der Verteilungskurve vom exponentialen Verlauf gestalten muß. Die niedrigdispersen Elemente der Suspension müssen die Kurve im Gebiete der höheren Konzentrationen steiler machen, als es die der mittleren Teilchengröße entsprechende Kurve fordert, und die hochdispersen Elemente müssen auf die Kurve im Gebiete der geringeren Konzentrationen einen entgegengesetzten Einfluß ausüben. Die Krümmung der Kurve wird dadurch vergrößert, und die ihr entsprechende Logarithmuslinie wird keine gerade, sondern eine einseitig gekrümmte Linie sein. Der Krümmungsgrad dieser Logarithmuslinie kann daher als ein Maß der Ungleichkörnigkeit dienen.

Corbino (74, 75) hat 1910 nach einer der Perrinschen analogen Methode das Gesetz von der Verteilung der Teilchen einer Suspension unter dem Einfluß einer äußeren Kraft abgeleitet. Er hat ferner die desorientierende Wirkung, welche die Brownsche Bewegung auf die

Orientierung der Teilchen einer magnetischen Suspension im Magnetfelde ausübt, mathematisch zu definieren versucht, um daraus Rückschlüsse auf das Majoranaphänomen ziehen zu können. Nach de Haas-Lorentz (112) sind seine Rechnungen nicht als völlig streng anzusehen, wenn auch die aus denselben gezogenen Schlüsse davon wenig beeinflußt werden.

Die erste experimentelle Bestimmung der kinetischen Energie suspendierter Teilchen ist von Perrin (50) 1908 ausgeführt worden. Er zeigte, daß in einer durch fraktioniertes Zentrifugieren gleichkörnig gemachten wäßrigen Gummiguttsuspension die Teilchen unter dem Einfluß der Schwere sich so verteilen, daß die Konzentration der suspendierten Substanz mit wachsendem Abstand vom Boden des Gefäßes exponentiell abnimmt:

x in μ	n beob.	n ber.
a	100	—
$a - 25$	116	119
$a - 50$	146	142
$a - 75$	170	169
$a - 100$	200	201

Da dies eine der Hauptforderungen der molekularkinetischen Theorie der Brownschen Bewegung ist (vgl. S. 475), so muß die Feststellung dieser Tatsache als sehr wichtig angesehen werden. Die Messungen wurden so ausgeführt, daß mit Hilfe eines Mikroskops die Anzahl der Gummigutteilchen pro Volumeneinheit in verschiedenen Horizontalschichten eines 0,12 mm dicken Präparats der Gummiguttsuspension bestimmt wurde. Mit Hilfe der von ihm zu diesem Zwecke abgeleiteten Gleichung (50) (vgl. S. 476) konnte er ferner nach Bestimmung des scheinbaren Gewichts eines Gummigutteilchens aus seinen Messungen die kinetische Energie eines Teilchens berechnen. Der Radius des Teilchens wurde unter Voraussetzung der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes durch Beobachten der Fallgeschwindigkeit der Teilchen bestimmt. Daß diese Voraussetzung in der Tat berechtigt ist, zeigte Perrin (51) dadurch, daß er für eine Suspension den Radius durch zwei andere Methoden (I, II) bestimmte und die so erhaltenen Zahlen mit den durch Fallversuche erhaltenen (III) verglich.

Die erste Methode (I) bestand darin, daß er durch Auszählen die Anzahl Teilchen pro Volumeneinheit einer Suspension von bekanntem

Nummer der Suspension	Radius der Teilchen in μ nach Methode		
	I	II	III
1	—	0,455	0,445
2	0,31	0,30	0,29
3	0,21	—	0,211
4	0,145	—	0,15

Gehalt bestimmte, die zweite (II) war eine direkte Messung der Länge von Aggregaten aus 5—6 aneinander gereihten Teilchen. Für eine Suspension von dem mittleren Teilchenradius $P = 0{,}12\ \mu$ und Masse $m = 9{,}80 \cdot 10^{-15}$ g fand er $p = 1{,}24 \cdot 10^{-16}\ Tn$, die kinetische Energie $w = 5{,}40 \cdot 10^{-14}$ und $N = 6{,}7 \cdot 10^{23}$. Perrin hat teils allein (52, 53, 65, 81, 98, 99), teils im Verein mit Dabrowski (66) und Bjerrum (100) in den Jahren 1908—1911 diese Untersuchungen fortgesetzt, in der Hoffnung, auf diesem Wege einen sehr genauen Wert der Avogadroschen Konstante N zu bekommen. In nachstehender Tabelle sind alle von ihm publizierten diesbezüglichen Versuchsdaten zusammengestellt. d bedeutet das scheinbare spez. Gewicht der Teilchen.

Substanz	d	P in μ	T	$(x_2 - x_1)$ in μ	n beob.	n ber.	$N \cdot 10^{-22}$
Gummigutt	0,2067	0,212	293	a	100	—	
				$a + 30$	47	48	
				$a + 60$	22,6	23	
				$a + 90$	12	11,1	
„	0,3	0,29	—	a	100	—	70,5
				$a + 10$	43	45	
				$a + 20$	22	21	
				$a + 30$	10	9,4	65
„	0,21	0,30	—	—	—		75
„	0,21	0,45	—	—	—		72
„	—	—	—	—	—		60
„	—	—	—	a	100	—	
				$a + 8$	25	—	54
„	—	0,367	—	—	—	—	68,3
Mastix	0,063	0,52	—	$a + 6$	1880	—	
				$a + 12$	940	995	
				$a + 18$	530	528	
				$a + 24$	305	280	70

Perrin hat auch ein System mit negativem d untersucht:

Gummiguttkügelchen in 88 Proz. Glyzerin.

$P = 0{,}385\ \mu$; $d = -0{,}0314$	
Zeit in Tagen nach der Zusammenlegung des Präparats	$N \cdot 10^{-22}$
2	76
3	73
4	66
5	74

Ilijn (115) hat 1912 durch Untersuchung von Emulsionen aus Wasser und Rizinusöl ein weiteres Beispiel dafür geliefert, daß auch, wenn d negativ ist, die exponentielle Verteilung zustande kommt.

Perrin und seine Schüler haben bei ihren Messungen über die Konzentrationsverteilung in Suspensionen nur Teilchen von ziemlich gleichem spez. Gewicht und großem Radius benutzt. Vor kurzem hat Westgren (129) (1912—1913) im Laboratorium des Referenten auch dichtere und kleinere Teilchen studiert. Es zeigte sich dabei, daß die exponentiale Verteilung in allen Fällen sehr genau zustande kommt, daß aber die nach der Einsteinschen Formel berechneten Werte der Avogadroschen Konstante sowohl von dem spez. Gewicht als von dem Radius der Teilchen abhängig sind.

Seine Meßmethode war von derjenigen Perrins ein wenig verschieden. Die zu untersuchenden Präparate wurden in der Weise angefertigt, daß ein Deckgläschen auf einem Objektträger an drei Kanten mit Pizein festgekittet wurde. An die Öffnung der in dieser Weise entstandenen kapillären Kammer wurde dann ein Tropfen des zu untersuchenden Sols gebracht, der durch die Kapillarkräfte sofort in die Kammer hineingezogen wurde. Die Öffnung wurde dann mit etwas Zedernholzöl dicht verschlossen. Das Präparat wurde auf dem Tisch des horizontal umgelegten Mikroskops mit der mit Öl verschlossenen Öffnung nach oben befestigt. Mit Hilfe einer Okularskala wurde der Höhenunterschied der bezüglich der Teilchenkonzentration untersuchten Horizontalschichten bestimmt. Die Dicke der Kammer betrug 10—50 μ. In den nachstehenden Tabellen sind die wichtigsten seiner Versuchsdaten zusammengestellt.

Selen.

$(x_2 - x_1)$ in μ	$P = 0{,}052\ \mu$			
	n			
	I		II	
	beob.	ber.	beob.	ber.
0	758	836	216	206
50	609	617	153	152
100	482	455	109	112
150	376	336	82	83
200	259	248	59	61
250	196	183	45	45
300	135	135	36	33
350	101	100	29	25
400	80	74	19	18
450	—	—	15	13

Gold.

$P = 0{,}021\ \mu$			$P = 0{,}026\ \mu$		
$(x_2 - x_1)$ in μ	n beob.	ber.	$(x_2 - x_1)$ in μ	n beob.	ber.
0	889	886	0	1431	1176
100	692	712	50	1053	909
200	572	572	100	779	702
300	426	460	150	532	555
400	357	369	200	408	419
500	253	297	250	324	324
600	217	239	300	254	250
700	185	192	350	189	193
800	152	154	400	148	149
900	125	124	450	112	115
1000	108	100	500	93	89
1100	78	80			

$P = 0{,}032\ \mu$

$(x_2 - x_1)$ in μ	n I beob.	I ber.	II beob.	II ber.	III beob.	III ber.	IV beob.	IV ber.
0	892	892	992	992	1884	1730	912	905
25	728	674	728	754	1425	1300	692	686
50	524	509	560	573	988	977	516	521
75	367	384	370	436	700	734	395	395
100	304	290	299	332	552	552	281	300
125	232	219	245	252	436	415	211	227
150	162	165	190	192	326	312	164	172
175	126	125	147	146	240	235	133	131
200	105	94	97	111	197	176	—	—
225	83	72	77	84	139	133	—	—
250	—	—	—	—	106	100	—	—
275	—	—	—	—	77	75	—	—
300	—	—	—	—	60	56	—	—

$P = 0{,}040\ \mu$

$(x_2 - x_1)$ in μ	n I beob.	I ber.	II beob.	II ber.
0	1133	1131	1224	1264
12,5	—	—	992	909
25,0	588	585	672	654
37,5	—	—	471	471
50,0	303	303	308	339
62,5	—	—	244	244
75,0	155	157	168	175

$P = 0{,}050\ \mu$

$(x_2 - x_1)$ in μ	n I beob.	I ber.	II beob	II ber.
0	1599	1624	1592	1661
12,5	880	837	856	856
25,0	431	431	404	441
37,5	231	222	217	227

Substanz	P in μ	$N \cdot 10^{-22}$
Selen	0,052	79,8
Gold	0,021	86,9
"	0,026	96,4
"	0,032	114,0
"	0,040	129,4
"	0,050	133,6

Aus der letzten Tabelle geht hervor, daß die nach dieser Methode erhaltenen Werte der Avogadroschen Konstante mit steigendem spez. Gewicht und steigendem Radius der Teilchen stark zunehmen, und zwar derart, daß N bei Gold für $P = 0{,}050\ \mu$ mehr als doppelt so groß ist wie der von Millikan auf anderem Wege erhaltene, wahrscheinlich sehr genaue Wert $61 \cdot 10^{22}$. Das Gesetz von der gleichen Verteilung der kinetischen Energie scheint also nicht unter allen Umständen gültig zu sein.

Wenn ein kleines Teilvolumen einer Suspension in Betracht gezogen wird, so ist infolge der Brownschen Bewegung die Anzahl der Teilchen innerhalb des Teilvolumens spontanen Schwankungen unterworfen. Üben die Teilchen keinerlei Kraftwirkungen aufeinander aus, d. h. treten keine Abweichungen vom Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz auf, so ist nach v. Smoluchowski (7, 40, 56) die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen von n-Teilchen in diesem Teilvolumen

$$w(n) = \frac{e^{-\nu}\nu^n}{|\underline{n}},$$

wenn ν die mittlere Teilchenanzahl innerhalb des Teilvolumens bedeutet.

Die relative mittlere Abweichung vom Mittel ist also

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{\nu}\sqrt{\sum_{n=0}^{\infty} \nu^2 \cdot \frac{e^{-\nu}\nu^n}{|\underline{n}}} = \sqrt{\frac{1}{\nu}}$$

und die durchschnittliche relative Abweichung vom Mittel

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\sqrt{\frac{1}{\nu}}.$$

Unter Voraussetzung, daß ν eine kleine Zahl ist, hat v. Smoluchowski außerdem für diese letztere Abweichung den Ausdruck

$$2 \cdot \frac{e^{-\nu}\nu^k}{|\underline{k}}$$

erhalten, wo k die größte ganze Zahl ist, welche gleich oder kleiner als ν ist.

Wenn ν eine große Zahl ist, so gilt ferner nach v. Smoluchowski

$$W(\delta)\,d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} \cdot e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}}\,d\delta,$$

wenn

$$\delta = \frac{n-\nu}{\nu},$$

$W(\delta)\,d\delta =$ die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer zwischen δ und $\delta + d\delta$ liegenden Verdichtung ist.

Bleibt das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz nicht mehr gültig und bedeutet β die wirkliche Kompressibilität der Suspension, β_0 die Kompressibilität bei strenger Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes, so hat man

$$W(\delta)d\delta = b \cdot e^{-\frac{\nu}{2}\frac{\beta_0}{\beta}\delta^2}\,d\delta,$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(\delta)\,d\delta = 1,$$

vorausgesetzt, daß die Abweichungen vom Normalzustande nur klein sind, und folglich

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\sqrt{\frac{1}{\nu}}\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}},$$

$$\bar{\varepsilon} = \sqrt{\frac{1}{\nu}}\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}:$$

Ist ν eine kleine Zahl, so läßt sich **für** den Fall, daß das Boyle-Gay-Lussacsche **Gesetz nicht gültig ist,** die **Berechnung von $\bar{\delta}$ oder $\bar{\varepsilon}$ nicht mehr streng durchführen, nach v. Smoluchowski kann man** aber annäherungsweise setzen

$$\bar{\delta} = 2 \cdot \frac{e^{-\nu}\nu^k}{\underline{|k}}\sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}.$$

Die letzteren vier Formeln sind eigentlich für die Moleküle eines Gases abgeleitet worden und sind deshalb nur mit einiger Vorsicht auf in Flüssigkeiten oder Gasen suspendierten Teilchen auszudehnen. Im letzteren Falle kann nämlich die Bewegung der Teilchen zur Entstehung hydrodynamischer Kräfte Anlaß geben, die bei konzentrierten Suspensionen auf die Bewegung der Teilchen einen merklichen Einfluß ausüben (vgl. v. Smoluchowski (122), König (96), Lifchitz (97, 116, 117, 118), Westgren (129).

Die spontanen zeitlichen Konzentrationsschwankungen in dispersen Systemen wurden zuerst von dem Referenten 1910 experimentell

studiert (85). Solche Versuche sind insofern von Interesse, als dadurch die Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für verdünnte Suspensionen einer sehr scharfen Prüfung unterzogen werden kann und weil sie zeigen, daß in hinreichend kleinen Volumteilen eine Umkehrung des Diffusionsvorgangs eintreten kann (122). Die in konzentrierten dispersen Systemen auftretenden Kompressibilitätsverminderungen lassen jedoch nicht, wie der Referent zuerst vermutete, einen Schluß auf die Abweichungen vom Boyle-Gay-Lussacschen Gesetze mit Sicherheit zu.

Die Versuche vom Referenten, Inouye und Westgren (85, 106, 130) 1910—1913 wurden unter Benutzung des Siedentopf-Zsigmondyschen Ultramikroskops so ausgeführt, daß in bestimmten Zeitintervallen die Anzahl der in einem mittels einer passenden Okularblende „optisch abgegrenzten" Volumen befindlichen Teilchen durch direkte Beobachtung bestimmt wurde. Um die persönlichen Fehler möglichst herabzudrücken, war folgende Einrichtung getroffen: Zwischen dem Spalt des Ultramikroskops und der zweiten Beleuchtungslinse war nahe an dem Spalt, im Wege des beleuchtenden Lichtes, eine mit vier äquidistanten kleinen sektoriellen Ausschnitten versehene Scheibe aus schwarzem Karton eingeschaltet, die mittels eines Elektromotors und einer Übertragsvorrichtung mit passender Geschwindigkeit in Rotation gehalten werden konnte. Die zu untersuchende Suspension wurde also in bestimmten, gleichweit entfernten Zeitpunkten ganz kurz (0,12 Sek.) beleuchtet, wodurch die Bestimmung der Teilchenzahl wesentlich erleichtert wurde. Um auch die Nullen, d. h. die Beobachtungen, bei denen kein Teilchen sich im Gesichtsfeld befindet, richtig zu bekommen, waren an der rotierenden Scheibe Kontaktstifte befestigt, von denen einer bei jeder Beleuchtung den Strom zu einem kleinen elektrischen Ringwerk schloß.

Nach dieser Methode sind Bestimmungen an Hydrosolen von Gold (Svedberg (85), Svedberg und Inouye (106)), Quecksilber (Svedberg (85), Westgren (130)), Selen (Westgren (130)), Schwefel (Westgren (130)), Gummigutt (Svedberg und Inouye (106)), Rizinusöl (Westgren (130)), Wollfett (Westgren (130)) ausgeführt worden*). Es ergaben sich folgende Resultate: Bei großer Verdünnung ist $\beta/\beta_0 = 1$ und die Häufigkeitsverteilung entspricht genau der Formel $\frac{e^{-\nu}\nu^n}{|\underline{n}}$. So erhielt der Referent und Inouye aus einer großen Versuchsreihe mit Gold bei hoher Verdünnung

*) Vgl. auch Svedberg, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912.

$$\beta/\beta_0 = 1{,}0005.$$

Als Beispiel der guten Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Häufigkeiten mögen zwei Bestimmungen an Gold bzw. Quecksilber angeführt werden.

Gold (Svedberg u. Inouye) $P = 0{,}019\ \mu$; beob. Vol. $= 381\ \mu^3$				Quecksilber (Westgren) $P = 0{,}027\ \mu$; beob. Vol. $= 592\ \mu^3$			
Anzahl der Teilchen	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.	Anzahl der Teilchen	Anzahl der Beobachtungen	relative Häufigkeit beob.	relative Häufigkeit ber.
0	129	0,257	0,257	0	88	0,147	0,144
1	173	0,345	0,348	1	165	0,276	0,279
2	123	0,245	0,235	2	160	0,267	0,270
3	55	0,100	0,106	3	107	0,179	0,175
4	16	0,032	0,036	4	50	0,084	0,085
5	5	0,010	0,010	5	18	0,030	0,033
6	1	0,002	0,002	6	7	0,012	0,011
	502			7	3	0,005	0,003
					598		
$\nu = 1{,}353$		$\beta/\beta_0 = 0{,}995$		$\nu = 1{,}938$		$\beta/\beta_0 = 1{,}010$	

Ähnliche Resultate sind bei allen untersuchten Substanzen erhalten worden. Das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz ist also für verdünnte disperse Systeme streng gültig.

Mit steigender Konzentration werden die β/β_0-Werte immer kleiner. In gleicher Richtung wirkt auch eine Vergrößerung des Radius und des spez. Gewichts der Teilchen. Westgren (130) fand, daß die empirische Formel

$$\beta/\beta_0 = 1 - \text{const}\ P^2 s^{1/3} c\,,$$

wo

s = das spez. Gewicht,

c = die Konzentration

bedeuten, die Versuchsergebnisse bei mäßig konzentrierten Solen gut wiedergibt.

In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten experimentellen Daten über die Abhängigkeit der β/β_0-Werte von P, s und c zusammengestellt. n bedeutet die Teilchenanzahl pro $1000\ \mu^3$.

Gold. $s = 19{,}7$.

$P = 0{,}019\ \mu$		$P = 0{,}026\ \mu$		$P = 0{,}032\ \mu$		$P = 0{,}068\ \mu$		$P = 0{,}091\ \mu$	
n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0
0,3	0,922	2,8	1,090	1,8	0,927	0,9	0,925	0,8	0,744
0,7	1,046	5,6	1,045	3,6	1,041	1,9	0,833	1,1	0,639
1,3	1,014	7,0	1,049	7,2	0,927	2,5	0,903	1,6	0,677
2,2	0,988	14,0	0,881	9,0	0,911	3,8	0,820		
3,2	0,995	18,6	0,786	12,0	0,799				
4,3	1,040	27,9	0,770	18,0	0,738				
6,5	0,984			36,0	0,414				
9,2	0,990								
12,9	0,899								
21,5	0,945								
32,2	0,871								
64,5	0,614								

Quecksilber. $s = 13{,}6$.

$P = 0{,}027\ \mu$		$P = 0{,}039\ \mu$		$P = 0{,}069\ \mu$		$P = 0{,}095\ \mu$	
n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0
3,5	0,989	1,3	0,998	1,0	1,017	1,5	0,856
8,8	0,924	3,5	0,966	1,4	0,966	3,0	0,665
17,7	0,856	6,5	0,891	2,1	0,896		
23,5	0,795	8,7	0,861	2,7	0,922		
35,3	0,698	13,1	0,799	4,1	0,842		

Selen. $s = 4{,}3$.

$P = 0{,}054\ \mu$		$P = 0{,}066\ \mu$		$P = 0{,}091\ \mu$		$P = 0{,}121\ \mu$	
n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0
4,8	0,937	3,0	0,936	1,5	0,948	1,3	0,895
9,8	0,885	6,0	0,854	3,1	0,875	2,5	0,768
14,8	0,836	7,6	0,842	6,1	0,726		
22,1	0,789	10,1	0,746				
29,5	0,759	15,1	0,708				
		20,1	0,681				
		30,2	0,548				

Schwefel. $s = 2{,}0$.

$P = 0{,}070\ \mu$		$P = 0{,}082\ \mu$		$P = 0{,}139\ \mu$		$P = 0{,}179\ \mu$	
n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0
6,6	0,907	4,5	0,879	1,6	0,944	1,9	0,891
13,1	0,801	11,3	0,782	3,3	0,816	2,7	0,751
17,5	0,715	15,0	0,689	4,9	0,730		
26,2	0,614	22,5	0,571				

Gummigutt. $s = 1,2.$

$P = 0,095\ \mu$		$P = 0,111\ \mu$		$P = 0,138\ \mu$		$P = 0,200\ \mu$	
n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0	n	β/β_0
1,5	0,921	2	0,832	1,5	0,930	1,1	0,863
3,7	0,826	6,8	0,792	3,7	0,900	2,7	0,761
7,4	0,776	10,2	0,650	7,3	0,709	5,3	0,666
12,2	0,697	20,5	0,628	14,6	0,602	10,7	0,405
18,3	0,675	31,5	0,561	22,5	0,487		
24,5	0,637	41,0	0,518	29,2	0,458		
29,4	0,605						
36,8	0,554						
49,0	0,525						
73,5	0,522						

Rizinusöl. $s = 0,96.$

$P = 0,158\ \mu$	
n	β/β_0
1,4	0,932
2,9	0,873
5,7	0,827

Wollfett. $s = 0,89.$

$P = 0,106\ \mu$	
n	β/β_0
6,1	0,916
12,2	0,802
18,3	0,694
24,4	0,591

Die β/β_0-Werte werden, wie es die Untersuchungen von dem Referenten und Inouye dargetan haben, von Zusätzen verschiedener Art zum Dispersionsmittel nicht merklich verändert, auch nicht wo die Viskosität sehr stark beeinflußt wird. Ebensowenig konnte ein Einfluß der elektrischen Ladung der Teilchen auf die β/β_0-Werte bemerkt werden.

Gleichzeitig mit der Abnahme der β/β_0-Werte treten starke Abweichungen von der Häufigkeitsformel $\frac{e^{-\nu}\nu^n}{\lfloor n}$ auf. Folgende Bestimmungen demonstrieren in schlagender Weise dieses Verhältnis.

Die Ursache der Abnahme der β/β_0-Werte mit wachsendem c, s und P wurde von dem Referenten einfach in einer entsprechenden Zunahme des osmotischen Druckes des Systems gesucht. Wenn dies der Fall wäre, so könnte man durch Ermittlung von β/β_0 in der oben beschriebenen Weise die Abweichungen von den Gasgesetzen bei dispersen Systemen studieren. Durch Untersuchung des Gleichgewichts unter dem Einfluß der Schwere nach Perrin konnte indessen Westgren zeigen (129), daß auch in Fällen, wo die β/β_0-Werte viel kleiner als

Gold.

$P = 0{,}032\ \mu$		Beobachtetes Volumen = 77 μ^3 Relative Häufigkeit	
Anzahl der Teilchen	Anzahl der Beobachtungen	beob.	ber.
0	4	0,011	0,087
1	47	0,134	0,213
2	150	0,426	0,260
3	98	0,278	0,211
4	47	0,134	0,129
5	6	0,017	0,063
	352		
$\nu = 2{,}410$		$\beta/\beta_0 = 0{,}414$.	

eins sind und die Häufigkeitszahlen von den aus der Formel $\frac{e^{-\nu}\nu^{\nu}}{\lfloor n}$ berechneten stark abweichen, keine merklichen Abweichungen von der exponentiellen Gleichgewichtsverteilung der Teilchen auftreten. Durch Benutzung der von ihm abgeleiteten Formel für die Gleichgewichtsverteilung eines dispersen Systems mit dem Kompressibilitätsverhältnis β/β_0 (130) konnte er ferner den Nachweis führen, daß, falls die experimentell gefundenen β/β_0-Werte durch eine Zunahme des osmotischen Drucks zustande gekommen waren, eine von der gefundenen ziemlich stark abweichende Verteilungskurve zu erwarten wäre. Als Erklärung der abnormen β/β_0-Werte kann bis auf weiteres die Wirkung hydrodynamischer Fernkräfte zwischen den Teilchen akzeptiert werden (122, 130).

Die Diffusion suspendierter Teilchen ist zuerst von Einstein (8) 1905 theoretisch behandelt worden. Als Resultat der ungeordneten Bewegung, welche suspendierte Teilchen nach der molekularkinetischen Theorie infolge der Wärmebewegung der Moleküle unterworfen sind, kommt eine allgemeine Wanderung der Teilchen von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration zustande, denn die Berechnung ergibt als Resultat der Veränderung in der Verteilung der Teilchen mit der Zeit die gewöhnliche Differenzialgleichung der Diffusion $\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$, wo n die Anzahl Teilchen pro Volumeneinheit und D der Diffusionskoeffizient sind. Einstein zeigte ferner, daß

$$-Kn + \frac{RT}{N}\frac{\partial n}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{nK}{f} - D\frac{\partial n}{\partial x} = 0,$$

wenn K die auf die einzelnen Teilchen wirkende Kraft, f den von seiten des Mediums auf jedes Teilchen ausgeübten Reibungswiderstand bedeuten.

Daraus ergibt sich die wichtige Beziehung

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{f}.$$

Haben die Teilchen Kugelform (Radius $= P$), so ist unter Annahme von Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes $f = 6\pi\eta P$, wo η die Viskosität des umgebenden Mediums bedeutet,

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta P}.$$

Von dem Nernstschen Diffusionsgesetz $D = RT \cdot \frac{1}{F}$ ausgehend, wo F den von seiten des Lösungsmittels auf jedes Grammolekül wirkenden Reibungswiderstand bedeutet, hatte Sutherland (10) schon 1904 die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß für die Diffusion gelöster Moleküle von Kugelgestalt unter Annahme von Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes der Ausdruck

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta P}$$

gültig sein muß.

Auch v. Smoluchowski (20, 21) hat 1906 im Anschluß an seine theoretischen Untersuchungen über die translatorische Brownsche Bewegung eine Formel für die Diffusion suspendierter Teilchen, nämlich

$$D = \frac{64}{27} \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta P}$$

gegeben, wo jedoch der Faktor $\frac{64}{27}$, wie auch v. Smoluchowski selbst später erkannt hat (122), durch eins zu ersetzen ist.

Experimentelle Bestimmungen von Diffusionskoeffizienten in dispersen Systemen mit bekannter Teilungsgröße sind bisher nur von dem Referenten 1909—1911 (71, 104*)) und von Brillouin 1912 (110a) in Perrins Laboratorium ausgeführt worden. Als Untersuchungsobjekt dienten bei Svedbergs Versuchen Goldhydrosole von möglichst kleiner Teilchengröße, die nach der „Phosphormethode" von Faraday-Zsigmondy**) hergestellt waren. Als Resultat der ersten Untersuchung ergab sich:

*) Vgl. auch Svedberg, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912.

**) Siehe: Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905 und Zeitschr. f. phys. Chem. 56, 65, 1906.

T	η	D	P in μ	
			nach der Diffusionsformel	nach der ultramikroskopischen Untersuchung von Zsigmondy
284,7	0,012	$2{,}33 \cdot 10^4$	0,0006	etwa 0,0005

es wurde dabei $R = 8{,}31 \cdot 10^7$ und $N = 6 \cdot 10^{23}$ angenommen.

Die Übereinstimmung der beiden P-Werte ist befriedigend.

Bei den späteren Versuchen wurde P auf ultramikroskopischem Wege möglichst genau bestimmt. Auch die Diffusionskoeffizienten wurden mit größerer Präzision gemessen. Durch Ermittlung des Extinktionskoeffizienten für eine gewisse Spektrallinie konnte die Konzentration der verschiedenen Schichten mit großer Genauigkeit festgestellt werden. Um die Schichtung des Goldhydrosols unterhalb des Wassers zu ermöglichen, wurde in sämtlichen Versuchen 1 Proz. reiner Harnstoff zugesetzt. Wie frühere Versuche zeigen, dürfte ein derartiger Zusatz keine merkliche Wirkung auf die Diffusion der Goldteilchen ausüben. Folgende Zahlen wurden erhalten:

Versuchsnummer	Diffusionszeit in 24 Stunden $= \tau$	T	$\frac{\text{Konz. von Schicht IV}}{\text{Konz. von Schicht III}}$	$\frac{h^2}{D\tau}$*)	$D \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60$
1	4,595	276,61	2,6371	0,8921	0,123
2	4,614	276,09	2,6661	0,9109	0,120
3	4,833	276,16	2,7866	0,9897	0,105
				$D_{\text{med.}}$ 13,62°	= 0,117

Die ultramikroskopische Bestimmung der Teilchengröße geschah nach der von Zsigmondy**) angegebenen Keimmethode unter Verwendung von Wasserstoffperoxyd als Reduktionsmittel***) ohne Zusatz von Alkali. Als Mittel aus drei Bestimmungen wurde erhalten $P = 0{,}00133\ \mu$, während der aus der Diffusion berechnete Wert 0,00129 ist. Mit Hilfe der experimentell bestimmten Werte von D und P kann man auch umgekehrt die Avogadrosche Konstante berechnen und erhält

$$N = 58 \cdot 10^{22}.$$

*) Über die Bedeutung von h siehe Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 390, 1888.

) Zeitschr. f. phys. Chem. **56, 65, 77, 1906.

***) Zeitschr. f. anorg. Chem. **63**, 314, 1909.

Brillouin untersuchte die Diffusion von Gummigutteilchen mit einem Radius von 0,514 μ, die in Glyzerin von der Viskosität 1,65 C.G.S. (bei 38,7°) suspendiert waren. Seine Meßmethode war auf folgendem, wie es scheint, nicht völlig einwandsfreien Prinzip gegründet. Gesetzt man habe die Suspension in einer vertikal montierten planparallelen Küvette eingeschlossen. Die Anzahl der Teilchen, die während der Zeit t an eine der vertikalen Wände angelangt ist, nimmt Brillouin gleich $A = \frac{1}{2} n \triangle_x$ an, wenn n die Teilchenzahl pro Volumeneinheit und $\triangle_x$ die Quadratwurzel aus dem mittleren Quadrate der Komponente der Verschiebungen der Teilchen senkrecht gegen die Wand während der Zeit t. Nun ist nach Einstein (siehe weiter unten) $\triangle_x^2 = 2Dt$ und also nach Brillouin $D = \frac{2A^2}{n^2 t}$ und

$$N = RT \frac{n^2 t}{2A^2} \frac{1}{6\pi\eta P}.$$

A konnte leicht ermittelt werden, weil in der von Brillouin benutzten Suspension jedes Teilchen, das an die Glaswand der Küvette stieß, daran haften blieb. Brillouin mikrophotographierte die Wand bei verschiedenen Zeiten und zählte die Teilchen auf den Photogrammen. Als Resultat erhielt er

$$N = 69{,}10^{22}.$$

3. Die translatorische und rotatorische Brownsche Bewegung.

Die Theorie der translatorischen Brownschen Bewegung hat Einstein zuerst gegeben. In seiner Arbeit von 1905 (8) zeigt er, daß von n suspendierten Teilchen die Anzahl, deren x-Koordinaten während der Zeit t um eine Größe gewachsen ist, die zwischen x und $x + dx$ liegt, gleich

$$f(x, t)\,dx = \frac{n}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\,dx.$$

Daraus berechnet er das mittlere Quadrat der Verschiebungen der Teilchen während der Zeit t in Richtung der x-Achse

$$\triangle_x^2 = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 f(x, t)\,dx = 2Dt.$$

Da nun

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{f},$$

so hat man

$$\triangle_x^2 = \frac{RT}{N} \frac{2}{f} t,$$

und für den Fall, daß das Stokessche Gesetz gültig ist,

$$\triangle_x^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta P} t.$$

In einer zweiten Abhandlung (16) 1906 untersucht Einstein die von der Wärmebewegung verursachten Veränderungen des Parameters α der Gleichung

$$dW = \text{const.}\, e^{-\frac{N}{RT}\varphi}\, d\alpha \quad (\text{vgl. S. 476}).$$

Wird

$$\triangle^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \triangle'^2 \psi(\triangle')\, d\triangle'$$

definiert, d. h. als den Mittelwert der Quadrate in den während der Zeit t infolge der Wärmebewegung verursachten Änderungen von α, wo $\psi(\triangle')$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß α in der Zeit t eine zwischen $\triangle'$ und $\triangle' + d\triangle$ liegende Änderung erfährt, ist, so ergibt sich

$$\triangle^2 = \frac{RT}{N} \frac{2}{f} t.$$

Unter Annahme von Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes ist

$f = 6\pi\eta P$ für eine Translationsbewegung,

$f = 8\pi\eta P^3$ für eine Rotationsbewegung,

und wir erhalten also

$$\triangle_x^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta P} t,$$

$$\alpha^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi\eta P^3} t,$$

wenn α^2 das mittlere Quadrat der während der Zeit t erfolgten Änderung in der Orientierung des Teilchens bedeutet.

Diese Formeln sind nur unter der Voraussetzung gültig, daß t so groß gewählt wird, daß die Bewegung der Teilchen während eines Zeitintervalls t als unabhängig von den Bewegungen während der vorhergehenden Intervalle angesehen werden kann.

Etwa gleichzeitig mit Einstein hat v. Smoluchowski (20, 21) nach einer ganz anderen Methode die $\triangle_x^2$-Formel abgeleitet. Er fand

$$\triangle_x^2 = \frac{64}{27} \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta P} t.$$

Seine Formel ist also bis auf den Zahlenfaktor $\frac{64}{27}$ mit derjenigen

von Einstein identisch. Diesem Unterschiede ist jedoch, wie v. Smoluchowski auch selbst hervorgehoben hat (122), keinerlei Bedeutung beizumessen, denn seine Berechnungsart gestattet zwar einen direkteren Einblick in den Mechanismus der Brownschen Bewegung, erfordert aber die Einführung mehrerer vereinfachender Voraussetzungen, die notwendig den Zahlenfaktor beeinflussen müssen.

Etwas später (1908) hat Langevin (49) eine sehr einfache und übersichtliche, trotzdem aber völlig strenge Ableitung der $\triangle_x^2$-Formel gegeben. Vorausgesetzt wird nur, daß das Gesetz von der gleichen Verteilung der kinetischen Energie auch für suspendierte Teilchen gültig bleibt.

Die Bewegungsgleichung eines Teilchens in Richtung der x-Achse lautet

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=-f\frac{dx}{dt}+X,$$

wo $f\frac{dx}{dt}$ den gegen die Bewegung von seiten des Mediums ausgeübten Reibungswiderstand, X die x-Komponente derjenigen Kraft, welche verursacht, daß das Teilchen nicht infolge der Reibung zur Ruhe kommt bedeuten.

Wird diese Gleichung mit x multipliziert, so erhält man nach einer einfachen Transformation und unter Berücksichtigung der beiden Ausdrücke $\frac{1}{2}\frac{RT}{N}$ und $\frac{1}{2}m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$ für die x-Komponente der kinetischen Energie

$$\frac{1}{2}m\frac{d}{dt}\left(\frac{dx^2}{dt}\right)-\frac{RT}{N}=-\frac{1}{2}f\frac{dx^2}{dt}+Xx.$$

Bildet man denselben Ausdruck für eine große Menge identischer Teilchen und nimmt das Mittel aus allen Gleichungen, so erhält man

$$\frac{1}{2}m\frac{d}{dt}\left(\frac{dx^2}{dt}\right)+\frac{1}{2}f\frac{dx^2}{dt}=\frac{RT}{N},$$

denn die Werte Xx heben sich dabei offenbar auf, weil X ebensooft positiv als negativ sein kann. Das allgemeine Integral dieser Gleichung lautet

$$\frac{dx^2}{dt}=\frac{RT}{N}\frac{2}{f}+Ce^{-\frac{ft}{m}}.$$

Nachdem die Bewegung im hydrodynamischen Sinne permanent geworden ist, was nach einer Zeit von der Größenordnung $\frac{m}{f}$ der Fall

ist, wird $\frac{dx^2}{dt}$ konstant und gleich $\frac{RT}{N}\frac{2}{f}$, oder integriert für das Zeitintervall t

$$x^2 - x_0{}^2 = \frac{RT}{N}\frac{2}{f}\,t, \quad \text{d. h.}$$

$$\triangle_x{}^2 = \frac{RT}{N}\frac{2}{f}\,t.$$

Ganz dieselbe Methode wie **Langevin** hat **Fletcher** (90, 91, 92, 93) 1911 zur Berechnung von $\triangle_x{}^2$ verwendet. Bei dieser Gelegenheit hat er auch die folgenden nach bekannten Regeln leicht zu berechnenden Größen mitgeteilt:

die mittlere Verschiebung im Raume $= 2\sqrt{\frac{2}{\pi}}\sqrt{\triangle_x{}^2}$,

der Mittelwert der Projektion der Verschiebungen auf einer Ebene $= \sqrt{\pi}\sqrt{\triangle_x{}^2}$,

die mittlere x-Komponente der Verschiebung $= \sqrt{\frac{2}{\pi}}\sqrt{\triangle_x{}^2}$,

der wahrscheinlichste Wert der Verschiebung im Raume $= \sqrt{2}\sqrt{\triangle_x{}^2}$

der wahrscheinlichste Wert der Projektion der Verschiebung auf einer Ebene $= \sqrt{\triangle_x{}^2}$.

Die Häufigkeitsverteilung der Verschiebungen eines Teilchens in gleichen Zeitintervallen oder derjenigen einer Menge von Teilchen während einer bestimmten Zeit ist zuerst von **Einstein** (8) 1905, und zwar durch die S. 493 angeführte Formel gegeben worden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Verschiebung zwischen x und $x + dx$ liegt, ist also

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\triangle_x{}^2}}\,e^{-\frac{x^2}{2\triangle_x{}^2}}\,dx.$$

Die Verteilung der Verschiebungen ist folglich dieselbe wie die der zufälligen Fehler. Dasselbe Resultat ist später von **Perrin** (67, 81) 1909, sowie von **Fletcher** (90, 91, 92, 93) 1911 nach einem Verfahren gefunden worden, welches der **Maxwell**schen Methode zur Berechnung der Verteilung der Geschwindigkeiten der Gasmoleküle analog ist.

Für die Bewegung kleiner Teilchen unter dem gleichzeitigen Einflusse einer konstanten Kraft und der **Brown**schen Bewegung hat **Fletcher** ferner die Verteilung der Wegstrecken für gleiche Zeitintervalle und der Zeiten für gleiche Strecken mathematisch studiert und Formeln dafür abgeleitet.

Bevor auf die experimentellen Untersuchungen der translatorischen und rotatorischen Brownschen Bewegung eingegangen wird, möge eine kurze Besprechung der in den Formeln vorkommenden Größe f (der gegen die Bewegung eines Teilchens ausgeübte Reibungswiderstand) gegeben werden. Ist das Teilchen sphärisch und starr, der Abstand zu den Begrenzungsflächen des Mediums groß im Vergleich zum Radius des Teilchens, die mittlere freie Weglänge der Moleküle des Mediums klein im Vergleich zum Radius des Teilchens, und außerdem das Teilchen groß gegenüber den Molekülen des Mediums, so gilt das Stokessche Gesetz, d. h. man hat für f die S. 494 angegebenen Ausdrücke. Die wichtigsten bei Translationsbewegung in Flüssigkeiten möglichen Abweichungen vom Stokesschen Gesetz sind die folgenden.

Einfluß der Wände.

Wenn eine starre Kugel sich in der Nähe einer unendlich ausgedehnten ebenen Wand bewegt, so ist nach H. A. Lorentz 1907 (33):

$$f = 6\pi\eta P\left(1 + \frac{9}{16}\frac{P}{a}\right) \text{ für Bewegungen parallel der Wand,}$$

$$f = 6\pi\eta P\left(1 + \frac{9}{8}\frac{P}{a}\right) \text{ für Bewegungen senkrecht der Wand,}$$

wobei a den Abstand des Kugelmittelpunktes von der Wand bedeutet, und nach J. Stock 1911 (102), der die Rechnung etwas weitergeführt hat

$$f = 6\pi\eta P\left[\frac{1}{1 - \frac{9}{16}\frac{P}{a}} - \left(\frac{P}{2a}\right)^3\left(1 + \frac{6}{16}\frac{P}{a}\right)\right]$$

für Bewegungen parallel der Wand.

Für den Fall, daß die Kugel sich entlang der Achse eines unendlich langen zylindrischen Rohres bewegt, hat Ladenburg 1907 (31)

$$f = 6\pi\eta P\left(1 + 2{,}4\frac{P}{R}\right)$$

gefunden, wo R den Radius des Rohrs bedeutet.

Die Formel von Ladenburg ist von ihm selbst sowie von Arnold (87) experimentell verifiziert worden. Da die Herleitung dieser Formel derjenigen von Lorentz und Stock analog ist, so kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß auch diese letzteren den wirklichen Verhältnissen entsprechen.

Einfluß von Strömungen im Teilchen.

Wenn das Teilchen nicht starr ist, so können im Innern desselben Strömungen entstehen, welche den Reibungswiderstand verkleinern

müssen. **Rybczynski** 1911 (101) und **Hadamard** 1911 (94) fanden für diesen Fall unabhängig voneinander

$$f = 6\pi\eta P \frac{3\eta' + 2\eta}{3\eta' + 3\eta},$$

wenn η' die Viskosität des Kugelmaterials bedeutet. Ist η groß gegenüber η', so geht die Formel in die **Stokes**sche über, ist η klein gegenüber η', so hat man

$$f = 4\pi\eta P.$$

Wie es eine experimentelle Untersuchung von **Nordlund** 1913 (127) über die Fallgeschwindigkeit von Nitrobenzoltropfen in mit Nitrobenzol gesättigtem Wasser und Quecksilbertropfen in Glyzerin gezeigt hat, ist die **Rybczynski**sche Formel wenigstens für kleine Tropfen nicht gültig. Er fand vielmehr, daß auch für flüssige Kugeln der Reibungswiderstand durch die **Stokes**sche Formel mit großer Genauigkeit dargestellt wird. Es sollte z. B. nach **Rybczynski** bei den Versuchen mit Quecksilber in Glyzerin eine Verkleinerung des Reibungswiderstands gegenüber dem von der **Stokes**schen Formel angegebenen mit 46,25 Proz. eintreten, während dieselbe zu 0,02 gefunden wurde.

Einfluß der Gestalt des Teilchens.

Für ein Rotationsellipsoid mit den Achsen a und b $(a > b)$ gilt nach **Lamb** (32) bei Bewegung parallel der a-Achse

$$f = 6\pi\eta \frac{8}{3} \frac{abc}{\frac{ab^2}{a^2 - b^2}\left[2a + \frac{2a^2 - b^2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \frac{a - \sqrt{a^2 - b^2}}{a + \sqrt{a^2 - b^2}}\right]},$$

und senkrecht dazu

$$f = 6\pi\eta \frac{8}{3} \frac{abc}{\frac{a^2 b}{b^2 - a^2}\left[b + \frac{3a^2 - 2b^2}{2\sqrt{b^2 - a^2}} \ln \frac{b - \sqrt{b^2 - a^2}}{b + \sqrt{b^2 - a^2}}\right]}.$$

Zu den bei Bewegungen von kleinen Teilchen in Flüssigkeiten möglichen Abweichungen vom **Stokes**schen Gesetz treten in Gasen besonders bei niedrigem Druck andere viel mehr bedeutende hinzu, die davon herrühren, daß die freie Weglänge (l) der Moleküle des Mediums nicht mehr klein sind im Vergleich mit dem Radius des Teilchens. **Cunningham** fand 1910 (76) auf theoretischem Wege

$$f = 6\pi\eta P \frac{1}{1 + A\frac{l}{P}},$$

wo A eine Konstante ist. Diese Formel ist nicht genau gültig. Durch eine Reihe von sorgfältig ausgeführten Versuchen hat **Millikan** 1913 (126)

den Reibungswiderstand für den hier betrachteten Fall experimentell bestimmt. Seine Messungen werden durch folgende empirische Formel genau wiedergegeben

$$f = 6\pi\eta P \frac{1}{1 + \frac{l}{P}\left(0{,}874 + 0{,}32\, e^{-1{,}54\frac{P}{l}}\right)}.$$

Die experimentelle Erforschung der translatorischen und rotatorischen Brownschen Bewegung hat während des 20. Jahrhunderts bedeutende Fortschritte gemacht, und zwar zum größten Teil infolge des befruchtenden Einflusses der molekularkinetischen Theorie der Brownschen Bewegung. Die vor der Veröffentlichung derselben (1905) oder ohne Rücksicht darauf ausgeführten Untersuchungen sind von geringerer Bedeutung als die anderen.

Brownsche Bewegung in Flüssigkeiten.

Zuerst mögen einige neuere Versuche qualitativer Natur angeführt werden. Die molekularkinetische Theorie fordert ja, daß die Brownsche Bewegung von jeder äußeren Einwirkung mit Ausnahme der Temperatur unabhängig sei. Die Untersuchungen des 19. Jahrhunderts stehen mit dieser Forderung in gutem Einklang. Zsigmondy zeigte 1903 (12), daß die Erscheinung nicht von Strömungen infolge Konzentrationsänderungen durch Verdunstung, Temperaturunterschiede usw. herrühren kann, und daß sie von der Dauer und der Intensität der Belichtung unabhängig ist. Der Referent fand 1906 (124), daß starke Magnetfelder sogar auf die Brownsche Bewegung von Teilchen aus paramagnetischem Material (Eisen) ohne Einfluß sind. Zu gleicher Zeit untersuchte er die Wirkung der elektrischen Ladung der Teilchen auf die Brownsche Bewegung (42) bei einem Silberhydrosol, deren Teilchen, die normalerweise negativ geladen sind, durch Zusatz von Aluminiumsulfat elektrisch neutral oder positiv gemacht werden konnten*). Er fand keine merkliche Verschiedenheit in der Brownschen Bewegung. Auch die Unabhängigkeit dieser Erscheinung von der Bestrahlung mit α-, β- und Röntgenstrahlen ist von dem Referenten 1910 (124) qualitativ nachgewiesen worden.

Die ersten Versuche, die Brownsche Bewegung genau messend zu verfolgen, wurden 1900 von F. Exner gemacht. Er untersuchte 1900 (1) bei Gummigutteilchen die Abhängigkeit der Bewegung von Teilchengröße und Temperatur. Die Observationsmethode bestand darin, daß er die im Mikroskope beobachteten Wege der Teilchen mittels

*) Vgl. Burton, Phil. Mag. (6) **12**, 472, 1906.

eines Abbeschen Zeichenapparats auf berußte Glasplatten mit einer Nadel nachzeichnete. Die Größe der Teilchen wurde an einer Okularskala geschätzt. Um verschiedene konstante Temperaturen erhalten zu können, war das Mikroskop von einem doppelwandigen Blechkasten derart umgeben, daß die eingeschlossene Luft durch wasserführende Bleiröhren erhitzt werden konnte. Etwa gleichzeitig und kurz nachher 1900—1903 (12) studierte Zsigmondy mit dem neuen von ihm und Siedentopf konstruierten Ultramikroskop die Brownsche Bewegung submikroskopischer Teilchen.

In nachstehender Tabelle sind die von Exner und von Zsigmondy erhaltenen Zahlen zusammengestellt.

Beobachter	Natur der Teilchen	$2P$ in μ	Temperatur in C-Graden	Lagenänderung der Teilchen in μ pro Sek.
Exner	Gummigutt	0,4	23	3,8
"	"	"	56	4,0
"	"	0,9	23	3,3
"	"	"	34	3,4
"	"	"	56	3,7
"	"	"	20	3,2
"	"	"	26	3,5
"	"	"	32	3,8
"	"	"	37	3,9
"	"	"	46	4,2
"	"	"	50	4,4
"	"	"	55	4,4
"	"	"	65	5,0
"	"	"	71	5,1
"	"	1,3	23	2,7
"	"	"	34	2,8
"	"	"	36	3,3
Zsigmondy	Gold	0,035	—	1—7 in $^1/_6$—$^1/_8$ Sek.
"	"	0,010	—	3—4, auch 20 und darüber in $^1/_6$—$^1/_8$ Sek.
"	"	0,006	—	über 10 in $^1/_6$—$^1/_8$ Sek.

Wie v. Smoluchowski (20, 21) und St. Jahn (63) gezeigt haben, sind diese Angaben wenigstens der Größenordnung nach mit der molekularkinetischen Theorie der Brownschen Bewegung gut vereinbar, eine nähere Prüfung der in der $\triangle_x{}^2$-Formel enthaltenen Gesetzmäßigkeiten gestatten sie jedoch nicht. Die erste, wenn auch wenig genaue Prüfung derselben wurde durch die vom Referenten 1906 angestellten

Versuche ermöglicht (22, 23, 124). Bei Ausführung derselben waren ihm die kurz vorher veröffentlichten theoretischen Arbeiten Einsteins noch nicht bekannt und es wurde deshalb bei Anordnung dieser Versuche keine Rücksicht darauf genommen. Es wurde eine $\triangle_x$ proportionale Größe a in ihrer Abhängigkeit von der zugehörigen Zeit t und der Viskosität des Mediums η bestimmt. Eine Versuchsreihe mit Platinteilchen von etwa 0,025 μ Radius bei 19° C gab folgendes Resultat.

Medium	$\eta \cdot 10^3$	a in μ	t in Sek.	$\frac{a}{t} 10^{-2}$	$a\eta \cdot 10^2$
Aceton	3,2	6,2	0,016	3,9	2,0
Äthylalkohol	4,6	3,9	0,014	2,8	1,8
Amylacetat	5,9	2,9	0,013	2,2	1,7
Wasser.	10,2	2,1	0,0065	3,2	2,1
Normal-Propylalkohol	22,6	1,3	0,0045	2,9	2,9

Aus diesen Bestimmungen zog er den Schluß, daß

$$\left.\begin{array}{l} \frac{a}{t} = \text{const.} \\ a\eta = \text{const.} \end{array}\right\}$$

zu betrachten sind. Da nun bei den Messungen, die zu $\frac{a}{t} = \text{const.}$ geführt hatten, η nicht konstant, sondern mit a durch die Beziehung $a\eta = \text{const.}$ verknüpft war, so dürfen diese beiden Gleichungen nicht unabhängig voneinander verwendet werden, was durch Vereinigung derselben zu einer einzigen Gleichung $\frac{a}{t} \cdot a\eta = \text{const.}$ zum Ausdruck gebracht werden kann. Man bekommt also

$$a^2 = \text{const.} \frac{t}{\eta} \quad \text{und da} \quad a = \text{const.} \triangle_x$$

$$\triangle_x^2 = \text{const.} \frac{t}{\eta},$$

d. h. eben die Einsteinsche Formel für konstante Werte der Teilchengröße und der Temperatur.

Bald nach der Veröffentlichung dieser ersten Untersuchung des Referenten wurden von anderen Forschern unter Bezugnahme auf die Einsteinsche Formel quantitative Prüfungen der molekularkinetischen Theorie der Brownschen Bewegung in der Weise vorgenommen, daß sie die Lage der Teilchen in äquidistanten Zeitpunkten registrierten.

Eine Mitteilung über solche Versuche ist zuerst von Seddig (39, 55, 69, 121) 1907 publiziert worden. Er photographierte bei elektri-

schem Bogenlicht unter Verwendung eines Derntalfeldkondensors und einer automatischen Verschlußvorrichtung die Teilchen einer durch Schlämmung möglichst gleichförmig gemachten wäßrigen Zinnobersuspension in der Art, daß er auf einer und derselben Platte zwei ganz kurze Aufnahmen machte, welche durch die Zeit von 0,1 Sek. voneinander getrennt waren. Durch Ausmessen der Platten erhielt er dann die Verschiebungen der Teilchen während 0,1 Sek. In bezug auf die Einzelheiten der Versuchsmethodik, insbesondere der Konstanthaltung und Messung der Temperatur muß auf die Originalabhandlungen verwiesen werden. Nach der molekularkinetischen Theorie ist bei konstantem P für zwei verschiedene Temperaturen das Verhältnis der mittleren Verschiebungen der Teilchen gleich der Quadratwurzel aus dem Verhältnis $\frac{T_1 \eta_2}{T_2 \eta_1}$. Wie aus nachstehender Tabelle, die das Zahlenmaterial von Seddig enthält, zu ersehen ist, sind die experimentell gefundenen Verhältnisse durchweg größer (etwa 6 Proz.) als die theoretischen. Seddig erklärt diese Abweichung durch einen bei der benutzten Anordnung schwer zu vermeidenden Fehler in der Temperaturbestimmung.

Zahl der ausgemessenen Strecken		Beobachtungs-Temperatur		Viskosität η		Verhältnis der Verschiebungen		Abweichung in Proz.
bei t_1^0 C	bei t_2^0 C	t_1^0 C	t_2^0 C	bei t_1^0 C	bei t_2^0 C	gefunden	berechnet	
37	32	20	90	0,0101	0,0032	2,07	1,977	+ 4,7
52	48	20	90	0,0101	0,0032	2,08	1,977	+ 5,2
41	53	20	72,5	0,0101	0,00392	1,9	1,743	+ 9,0
38	37	17	90	0,01106	0,0032	2,20	2,080	+ 5,8
29	35	17	72,5	0,01106	0,00392	1,99	1,833	+ 8,6
58	60	17	90	0,01106	0,0032	2,18	2,080	+ 4,8
46	46	10	90	0,01309	0,0032	2,37	2,290	+ 3,5
79	77	17	90	0,01106	0,0032	2,21	2,080	+ 6,3
83	65	17	90	0,01106	0,0032	2,19	2,080	+ 5,29
64	61	12,9	90	0,01258	0,0032	2,32	2,234	+ 3,9
26	28	15	90	0,0113	0,0032	2,22	2,110	+ 5,2
57	52	12,9	90	0,01258	0,0032	2,39	2,234	+ 6,7
24	31	5,5	90	0,01494	0,0032	2,64	2,463	+ 7,2

Im folgenden Jahre (1908) erschienen zwei Aufsätze von Henri (47, 48) über die translatorische Brownsche Bewegung. Er bestimmte durch kinematographische Aufnahmen die mittlere Verschiebung von

Kautschukkügelchen ($P = 1{,}0\ \mu$) in gleichgroßen Zeitintervallen. Er fand, wie es die folgenden Zahlen zeigen, das von der molekularkinetischen Theorie der Brownschen Bewegung geforderte Zeitgesetz $\triangle_x = \text{const.}\ \sqrt{t}$ erfüllt.

t in Sek.	Δ_x in μ	
	beob.	ber.
$^1/_{20}$	0,62	—
$^1/_5$	1,11	1,24

Die mit Hilfe der Einsteinschen Formel berechneten Absolutwerte von $\triangle_x$ sind aber viel kleiner als die gefundenen. Henri fand außerdem bei kleinen Zusätzen von Säure oder Alkali Verschiebungen, die von den bei reinem Wasser erhaltenen ganz erheblich abweichen. Besonders dieser letztere Umstand macht es sehr wahrscheinlich, daß die von Henri benutzten Präparate zu dünn waren, so daß die Wände der die Suspension einschließenden Küvette einen störenden Einfluß auf die Bewegungen der Teilchen ausgeübt haben.

Etwa gleichzeitig mit den Versuchen von Henri wurden von Perrin und seinen Schülern Chaudesaigues, Dabrowski und Bjerrum (44, 50—54, 65—68, 81, 98—100) im Anschluß an die oben referierten Arbeiten dieses Forschers ausgedehnte Untersuchungen über die translatorische und rotatorische Brownsche Bewegung von Gummigutt- und Mastixkügelchen in Angriff genommen. Die Versuchsmethodik war sehr einfach. Man beobachtete die Bewegungen der Teilchen direkt im Mikroskop und markierte unter Verwendung eines Zeichenapparats die Lage eines Teilchens in äquidistanten Zeitpunkten. Chaudesaigues (44) benutzte 1908 für seine Beobachtungen zwei von Perrin bereitete, sehr gleichkörnige Gummiguttsuspensionen. Die eine enthielt Teilchen mit einem Radius von 0,450 μ, die andere solche von 0,213 μ. Die Beobachtungen wurden so ausgeführt, daß er die Lage eines Teilchens in Intervallen von 30 Sek. punktierte. Vier Versuchsreihen, eine mit 40 Teilchen der ersten Suspension, die drei übrigen mit je 50 Teilchen der zweiten wurden gemacht; als Dispersionsmittel diente bei den beiden ersten Versuchsreihen Wasser, bei der dritten Zuckerlösung mit einer Viskosität 1,2mal größer als diejenige des Wassers, bei der vierten Zuckerlösung mit einer Viskosität von 4,6. Die Zahlenwerte Chaudesaigues' zeigen, wie es aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, eine recht gute Übereinstimmung mit den theoretischen.

t in Sek.	Δ_x in μ		$\frac{P_1}{P_2}$	$\frac{(\Delta_x^2)_2}{(\Delta_x^2)_1}$	$\sqrt{\frac{\eta_2}{\eta_1}}$	$\frac{(\Delta_x)_2}{(\Delta_x)_1}$
	beob.	ber.				
30	6,7	—	2,1	2,0	2,0	1,8
60	9,3	9,46	—	—	—	—
90	11,8	11,6	—	—	—	—
120	13,95	13,4	—	—	—	—

Er berechnete ferner aus seinen Beobachtungen die Avogadrosche Konstante und fand $N = 64 \cdot 10^{22}$ in guter Übereinstimmung mit dem Werte Rutherfords $62 \cdot 10^{22}$. Nach einer Mitteilung von Perrin wurden jedoch auch andere Werte von N erhalten, so daß der endgültige Mittelwert aus den Messungen von Chaudesaigues zu $70 \cdot 10^{22}$ zu setzen wäre.

Von Perrin selbst sowie von Perrin und Dabrowski und von Perrin und Bjerrum ist dann eine große Anzahl analoger Versuchsreihen an Gummigutt- bzw. Mastixkügelchen ausgeführt worden. In der Tabelle Seite 505 sind nach den Angaben Perrins diese Messungen über die translatorische Brownsche Bewegung zusammengestellt.

Perrin und Chaudesaigues (44, 81) haben ferner für eine Versuchsreihe die Verteilung der gemessenen Verschiebungen mit der von Einstein (8) gegebenen Formel verglichen und dabei, wie es aus nachstehender Tabelle hervorgeht, gute Übereinstimmung gefunden.

Δ_x zwischen	Anzahl von Δ_x	
	beob.	ber.
0 und 1,7 μ	86	92
1,7 „ 3,4 „	82	83
3,4 „ 5,1 „	69	75
5,1 „ 6,8 „	62	58
6,8 „ 8,5 „	51	44
8,5 „ 10,2 „	26	31
10,2 „ 11,9 „	22	21
11,9 „ 13,6 „	13	11
13,6 „ 15,3 „	9	8
15,3 „ 17,0 „	6	6

Die rotatorische Brownsche Bewegung ist zum erstenmal von Perrin experimentell untersucht und mit den Forderungen der molekularkinetischen Theorie verglichen worden. Er bereitete Mastixkügelchen mit $P = 6,5\ \mu$ und suspendierte diese in einer Harnstoff-

Substanz	Anzahl der beobachteten Teilchen	P in μ	T in absoluter Zählung	η in C.G.S.-Einheiten	τ in Sek.	Anzahl der Einzelwerte von Δ_x^2	$\sqrt{\Delta_x^2}$ in μ	$N \cdot 10^{-22}$
Gummigutt	50	0,212	290	0,011	30	50	7,09	66
"		"	"	"	60	"	10,65	59
"		"	"	"	90	"	11,31	78
"		"	"	"	120	"	12,00	89
"	50	0,212	287	0,012	30	50	6,71	68
"		"	"	"	60	"	9,30	70,5
"		"	"	"	90	"	11,83	71
"		"	"	"	120	"	13,96	62
"	50	0,212	—	Durch Zusatz von Zucker fünfmal größer als für Wasser	30	"		56
"	—	0,367	—	—	—	1500	—	68,8
"	—	0,385	—	Durch Zusatz von Glyzerin mehr als 100 mal größer als für Wasser	—	—	—	64
"	40	0,45	—	—	60	40	—	94
"	25	"	—	—	120	25	—	94
"	30	0,50	—	—	—	—	—	66
Mastix	—	0,52	—	—	30	200	—	57
"		"	—	—	60	100	—	64
"		"	—	—	120	50	—	67
"		"	—	—	240	25	—	70
"		0,52	—	—	30	200	—	69
"		"	—	—	60	100	—	65
"		"	—	—	120	50	—	64
"		"	—	—	240	25	—	88
"	200	0,52	—	—	120	220	—	77
"	2	5,75	298	Durch Zusatz von Harnstoff 1,28 mal größer als für Wasser	60	100	2,35	78

lösung, deren Viskosität 1,28 mal derjenigen des Wassers war. Da einige der Kügelchen kleine Einschlüsse besaßen, so war es möglich, durch Markieren der Lage eines solchen Punktes in äquidistanten Zeitpunkten und Ausmessung des so erhaltenen Diagramms die mittlere Rotation der Kügelchen um eine willkürliche Achse zu bestimmen. Er fand für die Quadratwurzel aus dem mittleren Quadrat der minutlichen Rotation 14°, woraus sich für die Avogadrosche Konstante der Wert $N = 65 \cdot 10^{22}$ berechnet. Damit ist also nachgewiesen, daß die molekularkinetische Theorie der Brownschen Bewegung auch in bezug auf die Rotation die wirklichen Verhältnisse sehr gut wiedergibt.

Die Versuche des Referenten über die Brownsche Bewegung ultramikroskopischer Teilchen wurden 1909 fortgesetzt (84, 103, 124). Die zuverlässigsten Messungen führte er im Verein mit Inouye unter Verwendung des Siedentopf-Zsigmondyschen Ultramikroskops und eines für diese Untersuchung konstruierten Zeichenapparats aus, der die Lage eines Teilchens in äquidistanten Zeitpunkten zu registrieren ermöglichte. Betreffs der Einzelheiten dieser Apparatur muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Durch Ausmessung der Registrierungen erhält man die Lagenänderung der Teilchen in bestimmten Zeitintervallen und also auch die $\triangle_x$-Werte. Als Versuchsobjekt dienten Goldhydrosole verschiedener Herkunft. Als Resultat ergab sich folgendes. Bei den durch direkte Reduktion hergestellten Solen mit kleinen Teilchen war die Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und dem nach der Einsteinschen Formel berechneten $\triangle_x$-Werte fast vollständig*), während bei allen übrigen untersuchten Solen deutliche Abweichungen vorhanden waren.

	Direkt hergestellt		Mit Keimen hergestellt						Aggregate	Direkt hergestellt	Mit Keimen hergestellt	Aggregate
					rot	blau	rot	blau				
P in μ	0,025	0,031	0,027	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,036	0,051	0,063	0,058
$\triangle_x$ beob./$\triangle_x$ ber.	0,98	0,98	0,68	0,68	0,92	0,86	0,87	0,71	0,62	0,53	0,57	0,53

Aus der Tabelle ersieht man, daß bei niedriger Teilchengröße die Abweichungen vom theoretischen Wert für die mit Keimen und durch Aggregatbildung hergestellten Sole etwa gleichgroß sind, während — wie schon hervorgehoben wurde — dieselben für direkt ausreduzierte

*) Es wurde $N = 6 \cdot 10^{23}$ angenommen.

Sole beinahe gleich null sind. Bei höherem P sind dagegen Abweichungen in allen drei Fällen etwa gleichgroß, und zwar deutlich größer als für Sole mit kleinen Teilchen. Was die Ursache dieser Abweichung betrifft, so ist wohl die am nächsten liegende Erklärung diejenige, daß die Teilchen der Sole mit abnormem $\triangle_x$-Wert in ihrer Gestalt allzuviel von der Kugelform abweichen bzw. eine schwammartige Struktur besitzen, als daß die Stokessche Widerstandsformel gültig bliebe. Nach den Untersuchungen von Westgren (129) könnte man auch geneigt sein anzunehmen, daß bei den größeren Teilchen außerdem merkliche Abweichungen von dem Gesetz der gleichen Verteilung der translatorischen Energie vorkommen.

Aus den mit kleinen direkt ausreduzierten Teilchen ausgeführten Bestimmungen ergab sich für die Avogadrosche Konstante

$$N = 62 \cdot 10^{23}.$$

Es ist von Interesse zu beobachten, daß in allen untersuchten Fällen das Zeitgesetz $\triangle_x = \text{const.} \sqrt{t}$ gültig bleibt — ein Anzeichen dafür, daß dabei keine äußeren Störungen auftraten. Folgende Zahlen mögen als Illustration dieser Tatsache dienen.

t in 1,48 Sek.	$P = 0{,}027\,\mu$ $\triangle_x$ in μ		$P = 0{,}052\,\mu$ $\triangle_x$ in μ	
	beob.	ber.	beob.	ber.
1	3,1	3,2	1,4	1,7
2	4,5	4,4	2,3	2,4
3	5,3	5,4	2,9	2,9
4	6,4	6,2	3,6	3,4
5	7,0	6,9	4,0	3,8
6	7,8	7,6	4,5	4,2

In den Jahren 1911—1913 sind von Zangger und Böhi (88, 89, 107, 108), v. Ettenreich (111) und Nordlund Messungen über die Brownsche Bewegung von in Wasser suspendierten Quecksilberkügelchen ausgeführt worden. Die Untersuchung Nordlunds wurde 1911 nach einem vom Referenten 1910 erdachten Plane begonnen und ist erst vor kurzem abgeschlossen worden. Diejenige von Zangger und Böhi wurde 1911, und die von v. Ettenreich 1912 publiziert. Diese Arbeiten haben sämtlich das gemeinsame Merkmal, daß sowohl die Lagenänderungen infolge der Brownschen Bewegung als infolge des Falles an demselben Teilchen bestimmt werden. Dadurch ist es möglich, die zusammengehörigen Werte von $\triangle_x^2$ und P auch in un-

gleichkörnigen Suspensionen zu bekommen. Zangger und Böhi bestimmten bei horizontal umgelegtem Mikroskop mit Hilfe einer Okularskala und eines Chronographen die Horizontalkomponente der Brownschen Bewegung von in Wasser fallenden Quecksilberkügelchen mit einem Radius von 2—3 μ. Die Suspension war in einer Kammer von 0,1 mm Dicke eingeschlossen. Ihre Beobachtungsmethode schließt sich nicht direkt der Einsteinschen Formel an. Diese Forscher bestimmten nämlich nicht die Lagenänderungen eines Teilchens in gleichgroßen Zeitintervallen, sondern diejenigen Horizontalverschiebungen und Zeiten, die gleichgroßen Vertikalverschiebungen entsprechen. Infolge davon, daß die Zeiten nicht gleich groß sind, und daß die Vertikalverschiebungen durch Zusammenwirken des Fallens und der Brownschen Bewegung zustande kommen, gestaltet sich die Auswertung eines derartigen Beobachtungsmaterials etwas kompliziert. Dasselbe muß auch sehr groß sein, um zuverlässige Resultate zu liefern. Da die Methode von Zangger und Böhi auch keine experimentellen Vorteile bietet, so soll hier auf die Einzelheiten ihrer Arbeit nicht näher eingegangen werden. Als arithmetisches Mittel sämtlicher ihrer Beobachtungsreihen ergab sich $N = 61 \cdot 10^{22}$. Diese Zahl ist aber um einige Prozente zu verkleinern; denn Zangger und Böhi haben für f die Rybczynskische Formel (101) benutzt, und diese entspricht, wie Nordlund gezeigt hat (127), den wirklichen Verhältnissen nicht, sondern ist durch die Stokessche Formel zu ersetzen.

Die Untersuchung v. Ettenreichs ist in bezug auf Objekt und Versuchsanordnung mit derjenigen von Zangger und Böhi fast identisch, die Beobachtungsmethode ist aber einfacher und exakter. Mit Hilfe eines Zeichenapparats markiert er nach dem Takt eines Metronoms in bestimmten Zeitintervallen die Lage des fallenden Quecksilbertropfens. Die Ausmessung der so gewonnenen Diagramme liefert sowohl die Horizontal- wie die Vertikalverschiebungen der Teilchen. Aus dem umfassenden Beobachtungsmaterial ergibt sich folgendes Resultat. Das Zeitgesetz $\triangle_x = \text{const.} \sqrt{t}$ und das Verteilungsgesetz der Verschiebungen (S. 496) sind erfüllt und der Wert der Avogadroschen Konstante stimmt annähernd mit den von anderen Forschern erhaltenen überein. Es zeigte sich aber, daß die Vertikalverschiebungen merklich kleiner als die Horizontalverschiebungen sind, so daß aus den ersteren für die Avogadrosche Konstante eine höhere Zahl sich ergibt als aus den letzteren. Was die Ursache dieses eigentümlichen, von der Theorie nicht vorhergesagten Verhaltens ist, wissen wir noch nicht. In nachstehender Tabelle ist das Zahlenmaterial der v. Etten-

reichschen Arbeit in bezug auf die Avogadrosche Konstante mitgeteilt.

P in μ	Δ_x^2 in μ^2			$N \cdot 10^{-22}$			Anzahl der Einzelwerte von Δ_x^2
	Horizontalwert	Vertikalwert	Mittelwert	Horizontalwert	Vertikalwert	Mittelwert	
1,76	2,30	1,60	1,95	63	91	75	65
1,78	1,35	0,80	1,08	106	179	133	66
2,04	2,25	1,30	1,77	56	97	71	28
2,11	1,52	1,08	1,30	80	112	93	70
2,13	1,05	1,30	1,18	114	92	102	60
2,21	1,45	0,85	1,15	80	135	100	85
2,23	1,65	1,25	1,45	70	91	78	58
2,24	1,34	0,68	1,01	85	168	112	53
2,31	1,22	0,82	1,02	91	134	108	33
2,32	2,35	0,95	1,65	47	116	67	48
2,34	2,15	1,05	1,60	51	104	64	61
2,60	1,55	1,55	1,55	63	64	64	92
2,68	0,75	1.35	1,05	127	71	91	59
2,71	2,20	1,00	1,60	43	94	59	38
2,72	1,20	1,44	1,32	78	65	71	53
2,74	1,75	0,85	1,30	53	110	72	39
2,78	1,12	1,07	1,10	82	86	84	36
2,84	1,25	1,15	1,20	72	78	75	34
3,67	1,27	1,55	1,41	55	45	50	21
3,96	0,77	1,13	0,95	84	57	68	49

Das Mittel aus den Horizontalwerten ist $N = 77 \cdot 10^{22}$, das Gesamtmittel $N = 82{,}8 \cdot 10^{22}$. Dabei ist zu bemerken, daß v. Ettenreich ebenso wie Zangger und Böhi die von Rybczynski korrigierte Stokessche Widerstandsformel benutzt hat, was die N-Werte um einige Prozente zu hoch ausfallen läßt. So wird z. B. bei Anwendung der hier genau gültigen Stokesschen Formel der Horizontalwert von N gleich $72 \cdot 10^{22}$ statt $77 \cdot 10^{22}$.

Die Arbeit von Nordlund dürfte als die genaueste aller bisherigen Untersuchungen über die Brownsche Bewegung angesehen werden können. Dieselbe ist erst vor kurzem abgeschlossen und noch nicht publiziert worden*). Es wurden mit Hilfe eines horizontal montierten Kardioidultramikroskops von Siedentopf die Bewegungen von in Wasser

*) Eine kurze Beschreibung der verwendeten Apparatur findet sich in Svedberg, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, S. 137—139.

suspendierten Quecksilbertropfen direkt photographisch registriert. Ein automatischer Zentralverschluß, der durch eine elektrische Pendeluhr in Tätigkeit gesetzt wurde, erlaubte es, das Präparat in bestimmten gleichgroßen Zeitintervallen ganz kurz ($^1/_{50}$ Sek.) zu beleuchten. Die Temperatur wurde genau gemessen und möglichst konstant gehalten. Die photographischen Aufnahmen erfolgten auf Platten, die in einen auf Metallschienen sich horizontal (senkrecht zur optischen Achse des Systems) bewegenden Wagen montiert waren. Zum Zwecke der genauen Ausmessung der Photogramme waren drei feine, sehr stabil befestigte Silberspitzen so angeordnet, daß sie während der Bewegung der Platte auf dieselbe leise drückten. Durch die Entwicklung entstanden infolgedessen drei scharfe Linien, die bei der Ausmessung als Koordinatenachsen dienten. Das Mikroskop und die Kamera waren erschütterungsfrei montiert und die ganze Apparatur überhaupt mit größter Sorgfalt aufgebaut.

Die Messungen zeigen, daß die Wände der etwa 4 μ dicken Siedentopfschen Quarzkammer einen sehr störenden Einfluß auf die Brownsche Bewegung ausüben. Dieser Einfluß besteht teils in einer regelmäßigen Verlangsamung der Bewegung, teils in einem bisweilen auftretenden unregelmäßigen ruckweisen Festhalten der Teilchen an der Wand der Kammer. Diese letzte Erscheinung gibt sich durch Abweichungen von dem Zeitgesetz $\triangle_x = \text{const.} \sqrt{t}$ kund, und es ist deshalb möglich, durch Untersuchung der Übereinstimmung der beobachteten und der nach dieser Formel berechneten Werte zu entscheiden, ob eine Registrierung von dieser Fehlerquelle frei ist oder nicht. Der erstere Einfluß kann unter Zugrundelegung der auf S. 497 angeführten Formeln von Lorentz und Stock in Rechnung gezogen werden.

In nachstehender Tabelle ist das Resultat der in dieser Weise korrigierten Messungen Nordlunds zusammengestellt.

Eine interessante Untersuchung über die Brownsche Bewegung nichtsphärischer Teilchen ist von Przibram (120) 1912 ausgeführt worden. Der Referent hatte schon vor einigen Jahren einige orientierende Versuche mit wäßrigen Suspensionen von zerkleinertem Asbest bzw. Glimmer gemacht, um ein Studium der Brownschen Bewegung von stab- bzw. plattenförmigen Teilchen anzustellen, die Arbeit wurde jedoch bald abgebrochen und ist nicht publiziert worden. Przibram benutzte als Versuchsobjekt die Ketten von Bacillus subtilis im abgetöteten Zustande. Eine Suspension dieses Bazillus wurde mit dem Siedentopfschen Kardioidultramikroskop in einer Kammer von der Dicke 6,6 μ untersucht. Es wurden sowohl die Verschiebungen des

P in μ	Zeit in Sek.	Δ_x^2 in μ^2	$N \cdot 10^{-22}$	Anzahl der Einzelwerte von Δ_x^2
0,2662	1,4848	1,8242	58,89	53
0,1582	„	3,1740	61,01	56
0,2731	„	2,4942	46,24	35
0,1540	„	3,8917	52,59	68
0,1417	„	3,6048	62,30	75
0,1390	„	3,4623	67,15	78
0,1396	„	3,2357	70,04	68
0,1605	1,0000	2,7449	45,70	116
0,2283	„	1,3881	60,50	79
0,1395	„	2,7606	66,44	100
0,1516	„	2,7593	61,84	83
0,2369	„	1,4996	55,31	53

Mittelpunktes der Teilchen in der Längs- und Querrichtung als die Drehungen in der Horizontalebene bestimmt. Für alle drei dieser Bewegungen erwies sich das Zeitgesetz als gültig. Wie zu erwarten war (S. 498), fielen die Längsverschiebungen beträchtlich größer als die Querverschiebungen aus. Przibram hat aus seinen Versuchen unter Heranziehung der S. 498 angeführten Formeln für den gegen ein Rotationsellipsoid bei verschiedenen Bewegungsrichtungen ausgeübten Reibungswiderstand die Avogadrosche Konstante berechnet und folgendes Resultat erhalten.

Länge	Breite	$N \cdot 10^{-22}$ aus den	
des Teilchens in μ		Längs-verschiebungen	Quer-verschiebungen
9,38	1,56	73	94
9,38	1,56	77	82
12,5	1,56	77	86
13,7	0,78	60	94
15,6	1,56	58	98
17,5	1,56	62	52
18,7	1,56	65	104
23,1	1,56	82	59
25,0	1,56	73	94
27,1	1,56	104	69
27,1	1,56	94	80
34,3	1,20	109	73

Als Mittel ergab sich $77{,}8 \cdot 10^{22}$ aus den Längsverschiebungen, und $8{,}21 \cdot 10^{22}$ aus den Querverschiebungen. Da jedoch die die Suspension einschließende Kammer ziemlich eng war, so muß für den Einfluß der Wände eine Korrektur angebracht werden (vgl. S. 497). Przibram findet dabei $N = 63 \cdot 10^{22}$ bzw. $62 \cdot 10^{22}$ in sehr guter Übereinstimmung mit den besten auf anderem Wege erhaltenen N-Werten. Das Zeitgesetz $\triangle_x = \text{const.} \sqrt{t}$ ist auch für diese langgestreckten Teilchen innerhalb der Fehlergrenzen gut erfüllt.

Brownsche Bewegung in Gasen.

Einige Schätzungen und qualitative Versuche über die Eigenbewegung von Rauchteilchen in Luft wurden 1902 von Zsigmondy (12) mit Hilfe des von ihm und Siedentopf konstruierten Ultramikroskops ausgeführt. Da die Teilchengröße auch nicht annähernd bekannt war, so lassen diese Versuche keine Prüfung der Einsteinschen Formel zu. Kaum genauer sind die Angaben von Ehrenhaft 1907 (27). Er bestimmte mit Hilfe des Siedentopf-Zsigmondyschen Ultramikroskops und einer Okularskala die sekundlichen Ortsänderungen von Rauch- und Silberteilchen in Luft und fand für die Teilchen in Zigarettenrauch $\triangle_x = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm, und für die Silberteilchen $\triangle_x = 4{,}6 \cdot 10^{-3}$ cm. Den letzteren Wert verglich er mit einem nach der Smoluchowskischen Formel berechneten Zahl $4{,}8 \cdot 10^{-3}$. Diese Berechnung ist jedoch sehr ungenau, denn erstens nimmt Ehrenhaft die Avogadrosche Konstante fast 50 Proz. zu hoch an, zweitens wird die Teilchengröße nur geschätzt (wahrscheinlich zu hoch), und drittens ist die benutzte Formel nicht genau gültig.

De Broglie photographierte 1909 (57, 58, 59) die Bewegungen von auf Rauchteilchen ausgefällten Wassertropfen in einem strömenden Gase während einer gewissen Zeit (3,4 Sek.). Die mittlere Verschiebung der Teilchen in der Strömungsrichtung nahm er als Mittelwert für die Strömungsgeschwindigkeit an und konnte also durch Substrahieren dieser Geschwindigkeit von den einzelnen Verschiebungen der Teilchen, die durch die Brownsche Bewegung in der Richtung der Strömung erfolgten einzelnen Lagenänderungen ermitteln. Er nahm die Einsteinsche Formel als gültig an und berechnete aus den Ortsänderungen der Teilchen ihre Größe, die er für andere Zwecke brauchte. Seine Versuche können also nicht zur Prüfung der molekularkinetischen Theorie der Brownschen Bewegung in Gasen benutzt werden. Einige qualitative Versuche über die Brownsche Bewegung in verdünnter Luft, die de Broglie (73) 1910 ausführte, sind von Interesse. Er fand, daß die Ortsänderungen der Teilchen bis

zu Drucken von etwa 1 cm herab fast unverändert bleiben, während bei noch tieferen Drucken dieselben schnell zunehmen. Dieser Befund steht in gutem Einklang mit der Theorie, denn erstens ist die Viskosität eines Gases von dem Drucke unabhängig und zweitens verliert die Stokessche Formel bei sehr kleinen Drucken ihre Gültigkeit, und zwar so, daß der Reibungswiderstand kleiner wird als er nach derselben zu erwarten wäre.

Die einzige genauere Untersuchung über die Brownsche Bewegung in Gasen ist von Fletcher in Millikans Laboratorium 1911 ausgeführt worden (91—93). Er arbeitete mit Öltropfen in Luft von verschiedenem Drucke. Die Versuchsanordnung war der von Millikan zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums verwendeten analog. Mit Hilfe eines Zerstäubers wurde über einem horizontalen Plattenkondensator, dessen obere Platte in der Mitte ein kleines Loch besaß, ein Nebel von Öltropfen erzeugt. Einige dieser Tropfen fielen durch das Loch in den Kondensator hinein, und da dieselben infolge verschiedener Ladung und Größe sich mit verschiedener Geschwindigkeit im elektrischen Felde und im Schwerfelde bewegten, so konnte durch passende Regulierung des elektrischen Feldes ein Tropfen von geeigneter Größe und Ladung für das Studium der Brownschen Bewegung ausgewählt und in der Mitte zwischen den Platten gehalten werden. Der Tropfen wurde mit elektrischem Bogenlicht beleuchtet und die Beobachtungen geschahen mit Fernrohr und Okularskala. Betreffs der Einzelheiten der sehr sinnreichen Versuchsanordnung muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Wenn

v die Fallgeschwindigkeit unter dem Einfluß der Schwere allein,
v' die Steiggeschwindigkeit unter dem Einfluß der Schwere und des elektrischen Feldes,
m' die scheinbare Masse des Teilchens,
g die Gravitationskonstante,
e das elektrische Elementarquantum,
E die elektrische Feldstärke

bedeuten, so ist im Schwerfelde

$$fv = m'g,$$

und in den kombinierten Feldern

$$\frac{m'g - Ee}{m'g} = \frac{-v'}{v},$$

d. h.

$$f = \frac{Ee}{v + v'}.$$

Die Einsteinsche Formel kann also in diesem Falle folgenderweise geschrieben werden:

$$\triangle_x^2 = \frac{2RT}{Ne}\frac{v+v'}{E}.$$

Da ja das Produkt Ne genau bekannt ist, so hat man nur nötig, $\triangle_x^2$ einerseits und $v+v'$ bzw. E andererseits zu bestimmen, um eine Prüfung der molekularkinetischen Theorie der Brownschen Bewegung von in Luft suspendierten Teilchen auszuführen. Es ist von Interesse, daß wir in diesem Falle keine Annahme über die Funktion f zu machen brauchen, außer daß dieselbe proportional der Geschwindigkeit sei, was zweifelsohne der Fall ist. $\triangle_x^2$ hat Fletcher in verschiedenen Versuchsreihen nach verschiedenen Methoden bestimmt:

1. Man wählt E so, daß $m'g = Ee$. Die Lage des Teilchens hängt dabei nur von der Brownschen Bewegung ab, und die in gleichen Zeiten gemessenen Verschiebungen geben direkt $\triangle_x^2$.

2. Das Teilchen steigt langsam, d. h. $m'g < Ee$, und es wird die Lagenänderung in gleichen Zeiten gemessen. Nach Abzug der konstanten Geschwindigkeit von jedem Versuch kann $\triangle_x^2$ direkt berechnet werden.

3. Das Teilchen bewegt sich im Schwerfelde allein und es wird die Fallzeit für die gleiche Strecke (b) gemessen. Fletcher nimmt an, daß in diesem Falle für jede Beobachtung $b = vt + n\sqrt{t}$ ist, wo n die Lagenänderung pro Sek. bedeutet. Bei Kenntnis von b und v kann also für jedes beobachtete t n berechnet werden, und aus dieser Zahlenreihe schließlich $\triangle_x^2$. Diese Methode ist deshalb benutzt worden, weil es einfacher ist, die Fallzeit als die Fallstrecke genau zu bestimmen.

Als Resultat ergaben sich folgende Zahlen:

Methode	Druck der Luft in cm Hg	Temperatur	$\sqrt{\frac{2}{\pi}\triangle_x^2}$ in μ pro Sek.		Anzahl der Beobachtungen
			beob.	ber.	
1	2,12	23°	28,3	27,7	125
2	2,08	21°	23,65	23,2	136
3	23,1	20°	9,90	9,45	321
„	14,3	21°	10,61	10,57	202
„	9,97	20°	11,62	11,83	171
„	7,0	20°	12,56	12,15	200
„	6,5	20°	12,78	12,52	84
„	2,98	20°	19,5	20,5	411
„ *)	2,28	20°	24,3	23,8	85

*) Bei dieser Versuchsreihe war die Fallgeschwindigkeit durch Superponieren eines elektrischen Feldes etwas vermindert.

Die Einsteinsche Formel ist also zweifelsohne auch für die Brownsche Bewegung in Luft von verschiedenem Drucke gültig.

Aus einer Versuchsreihe von 341 Beobachtungen bei Atmosphärendruck konnte Fletcher außerdem N berechnen, denn nach den Untersuchungen von Millikan, sowie von Millikan und Fletcher ist dabei

$$f = 6\pi\eta P \frac{1}{1 + 0{,}817\,\frac{l}{P}}$$ (vgl. S. 498)**).

Er fand

$$N = 57{,}5 \cdot 10^{22}.$$

Schließlich hat Fletcher auch die Häufigkeitsverteilung seiner Beobachtungen mit der nach der Wahrscheinlichkeitstheorie zu erwartenden verglichen. Für die Verteilung der Verschiebungen eines Teilchens in gleichen Zeitintervallen fand er, wie vor ihm Perrin und andere für die Brownsche Bewegung in Flüssigkeiten, die Einsteinsche Formel (S. 496) gültig, und für die Verteilung der Fallstrecken oder Fallzeiten eines Teilchens unter dem Einfluß der Brownschen Bewegung und einer konstanten Kraft zeigte sich ebenfalls gute Übereinstimmung zwischen den von Fletcher abgeleiteten Formeln und den experimentell erhaltenen Zahlen.

Wie schon S. 499 erwähnt wurde, ist durch die neuesten (noch nicht vollständig veröffentlichten) Arbeiten von Millikan und Fletcher das Widerstandsgesetz für die Bewegung von kleinen Öltropfen in Luft von verschiedenem Drucke genau bekannt und damit also ein neues Feld für das Studium der Brownschen Bewegung eröffnet worden (126). In Luft von 1 mm Druck kann die mittlere Verschiebung eines Teilchens infolge der Brownschen Bewegung 100mal größer sein als in Wasser.

**) Jetzt ist dank der fortgesetzten Arbeiten der genannten Forscher f auch für viel kleinere Drucke bekannt (vgl. weiter unten).

Chemisches Universitätslaboratorium Upsala.

(Eingegangen 7. Juni 1913.)

Der Radiumgehalt von Gesteinen.

Von **E. H. Büchner.**

Die Frage nach der Verbreitung von Radium in der Erdrinde wurde experimentell zum erstenmal von Strutt bearbeitet, nachdem Rutherford auf die große Bedeutung, welche das Radium für das Problem der Erdwärme haben könnte, gewiesen hatte. Seitdem haben sich, speziell in den letzten Jahren, verschiedene Forscher, unter denen namentlich Joly zu nennen ist, mit dem Gegenstand beschäftigt, und ist allmählich eine beträchtliche Anzahl von Gesteinen untersucht worden. Im folgenden gebe ich einen zusammenfassenden Bericht über meine eigenen Arbeiten in diesem Gebiete, von welchen ein Teil schon publiziert wurde.[1])

Methode.

Die einzig gute Bestimmungsmethode so kleiner Radiummengen, wie in den Gesteinen vorkommen, ist, die vom Radium entwickelte Emanation auszutreiben und in einem sog. Emanationselektroskop zur Messung zu bringen. Dieselbe ist denn auch von allen Forschern, Gockel ausgenommen, benutzt worden. Dieser Autor führt als seine wichtigsten Beschwerden gegen die genannte Methode an, daß sie zeitraubend ist und nicht erlaubt, die gesamte Aktivität zu messen.[2]) Zeitraubend ist sie allerdings; aber, daß man nicht in einer Messung die gesamte Aktivität erhalten kann, sondern separat den Radium- und den Thoriumgehalt bestimmen muß, ist eher ein Vorteil als ein Nachteil zu nennen. Aus diesen wenig triftigen Gründen wählt Gockel eine Methode, die nicht nur seine Resultate mit denen anderer Forscher unvergleichbar macht, sondern selbst schweren Bedenken unterworfen ist. Er mißt nämlich die unmittelbar vom gepulverten Gestein ausgehende Strahlung mittels einer elektroskopischen Methode. Lassen wir nun die wenig ionisierenden γ-Strahlen außer acht, so besteht die Strahlung doch jedenfalls aus α- und β-Strahlen, und sind die letzteren selbst in ziemlich großer Proportion zugegen. Gockel findet z. B. experimentell, daß in einigen Fällen die β-Strahlung 50 Proz. der gesamten ausmacht, was seine Erklärung findet in der relativ großen Schichtdicke des Pulvers, die auf etwa 0,6 mm angegeben wird; während

1) Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam Proc. **13**, 359 und 818, 1910/11; **14**, 1063, 1912.

2) Dieses Jahrbuch **7**, 487, 1910.

nämlich die gemessene α-Strahlung nur von einer dünnen Oberflächenschicht herrührt, kommen die β-Strahlen aus der ganzen Masse. Dabei erleiden sie eine teilweise Absorption; daß man diese nun vernachlässigen oder wenigstens für alle Gesteine, ungeachtet deren verschiedenen Dichte und Zusammensetzung, gleich betrachten durfte, ist wohl zu bezweifeln. Auch ist die Proportion von β- zu α-Strahlung verschieden, je nachdem die Aktivität von Radium oder von Thorium herrührt. Hieraus erkennt man schon, daß es unmöglich ist, aus den auf diese Weise erhaltenen Aktivitäten auf die Wärmeentwicklung im Gestein zu schließen. Dazu kommt noch ein Übelstand. Um zu vermeiden, daß sich auf die Wände des Elektroskops ein von entwichener Emanation herrührender aktiver Beschlag absetzt, glüht Gockel seine Gesteinspulver vorher aus. Nun wird aber beim einfachen Glühen nur ein Teil der Emanation ausgetrieben und es hängt von vielerlei Umständen — Dauer des Glühens, Art des Gesteins z. B. — ab, welcher Teil; es ist daher nicht anzunehmen, daß bei allen Gesteinen gerade dieselbe Proportion der Emanation ausgetrieben wird; demnach wird bei verschiedenen Gesteinen auch ein verschiedener Teil der Aktivität [1]) zurückbleiben und zur Messung gelangen. Zieht man dies alles in Betracht, so kann es nicht wundernehmen, daß Gockel selbst bemerken muß, daß seine durch Messung der α-Strahlen erhaltenen Aktivitätswerte viel stärker schwanken als die nach der Struttschen Methode gefundenen. Und da man, selbst von all diesen Einwänden abgesehen, aus den von Gockel angegebenen Sättigungsströmen nicht einmal den Gehalt an radioaktiven Substanzen berechnen kann, so wird man leider sein reichhaltiges Material mit Ausnahme der wenigen von ihm nach der Emanationsmethode ausgeführten Messungen nicht weiter benutzen können. Das nämliche muß von den Arbeiten von Gallo [2]) und Accolla [3]) behauptet werden.

Was nun die Emanationsmethode anbelangt, so läßt sich bemerken, daß die eigentliche elektroskopische Messung der Emanation bequem und mit genügender Genauigkeit ausführbar ist, während die Hauptschwierigkeit in der quantitativen Austreibung des Nitons gelegen ist. Dieselbe ist öfters betont, aber m. E. auch wohl übertrieben worden. Bevor ich näher hierauf eingehe, möchte ich kurz die Ausführung der Methode schildern. Das Gestein wird sehr fein gepulvert

---

1) Die jetzt nicht mehr konstant ist, sondern abklingt.
2) Gazz. Chim. Ital. **39**, I, 211, 1909.
3) Nuovo Cimento (V) **13**, 44, 1907.

und mit der vier- bis sechsfachen Menge Kaliumnatriumkarbonat geschmolzen und die erhaltene Schmelze mit Wasser digeriert.[1]) Nach Filtration erhält man also eine stark alkalische wäßrige Lösung und einen Rückstand, der in verdünnter Salzsäure gelöst wird[2]). Meistens gelingt das nur teilweise; man kann dann, was übrig bleibt, mit Ätznatron behandeln, oder es aufs neue mit Soda schmelzen. Durch diese Operationen bekommt man nochmals eine alkalische Lösung und einen in Säure löslichen Rest, welche man mit den erst erhaltenen Lösungen vereinigt. Natürlich ist auf sorgfältiges Arbeiten und völlige Lösung zu achten, damit alles im Gestein anwesende Radium in die beiden Lösungen übergeführt wird.

Die Kolben bleiben nun gut verschlossen stehen, bis die Emanation sich bis zur Gleichgewichtsmenge angereichert hat, oder auch, wenn erwünscht, kürzer, in welchem Falle man nach bekanntem Gesetz aus den gefundenen Daten die Gleichgewichtsquantität berechnen kann. Dann stellt sich aber die Frage, in welcher Weise, entweder durch Auskochen der Lösung oder mittels eines durch die Flüssigkeit gesandten Luftstroms, das entwickelte Niton auszutreiben ist. Theoretisch scheint mir die letztere Methode richtiger; die Emanation verteilt sich nach dem Henryschen Gesetz über Lösung und Gas, und wenn man das Flüssigkeitsvolum klein gegenüber dem des Luftstroms nimmt und diesen langsam durch die Lösung perlen läßt, event. unter Erwärmung, dann muß in kurzer Zeit das Niton quantitativ ausgetrieben sein. Bei der Prüfung von Radiumlösungen benutze ich dann auch diese Methode, indem ich etwa 1 l Luft durch 5—10 ccm Flüssigkeit schicke. Leider kann man sie aber bei den Gesteinen nicht anwenden, weil die Lösungen sich nicht auf ein so kleines Volum bringen lassen, und daher, wie eine einfache Berechnung lehrt, größere Mengen Emanation in der Flüssigkeit zurückbleiben müssen. Glücklicherweise zeigt sich nun experimentell, daß die Einwände gegen Siedemethode nicht so schwer wiegen. Ein Beispiel: beim Auskochen wird meistens in den Hals des Kolbens ein Rückflußkühler eingesetzt, oder jedenfalls wird auf dem Wege der Gase ein Kondensiergefäß eingeschaltet, damit nicht aller Wasserdampf in den Trockenapparat gerate. Nun muß sich

1) Zuweilen wird das Gestein mit HF aufgeschlossen. Dies scheint aber kaum vorteilhafter, da wegen der damit verbundenen Einführung von H_2SO_4 der Rückstand doch wieder mit Soda zu behandeln ist.

2) Am besten dampft man ihn erst mit starker HCl zur Trockne, um ev. noch anhaftende Alkalisilikate zu zerstören und die Kieselsäure unlöslich zu machen.

aber in diesem Wasser wieder etwas Niton lösen, das in den Kolben zurückfließt, bezw. im Kondensiergefäß hinterbleibt. Im ersten Falle wird es natürlich beim fortwährenden Kochen wieder ausgetrieben, aber man ersieht dennoch, daß ein, vielleicht kleiner, Teil der Emanation der Überführung entgeht. Durch folgende Versuche habe ich mich aber überzeugt, daß dieser Teil zu vernachlässigen ist. Läßt man die Lösungen kürzer als vier Wochen stehen, so entwickelt sich nur ein Bruchteil der Emanation; berechnet man hieraus die Gleichgewichtsmenge, und stimmt die mit der durch direkten Versuch erhaltenen überein, so ist das ein Beweis, daß in beiden Fällen das Niton quantitativ ausgetrieben ist; sonst müßte ja immer der proportionale Teil zurückgehalten werden, was in Anbetracht der obigen Überlegungen sehr unwahrscheinlich ist. Ich führe ein paar Beispiele an; die Aktivität ist hier noch in willkürlichem Maß ausgedrückt (Skalenteile pro Stunde):

		Aktiv. gef.	Akt. der Gleichgewichtsmenge berechnet
Kalkstein	*Nt* gemessen nach 14 Tagen	81,5	85
	„ „ „ 7 „	62,5	84
	„ „ „ 40 „	85	85
Andesit	*Nt* gemessen nach 30 Tagen	125	125
	„ „ „ 30 „	130	130
	„ „ „ 12 „	109	123

Ein anderes, öfters geäußertes Bedenken gegen die Methode ist, daß sich manchmal in den Lösungen Niederschläge bilden, welche Radium mitreißen und einen Teil des entwickelten Nitons okkludieren. Es ist in der Tat bekannt, daß Präzipitate von $Ba\,SO_4$ oder $Ba\,CO_3$, speziell, wenn sie in der Lösung selbst erzeugt werden, oder von kolloidalen Substanzen, wie $Si\,O_2$ oder Metallhydroxyde, den Radiumlösungen ihre Emanationsfähigkeit teilweise rauben; andere Niederschläge scheinen diese Eigenschaft nicht zu besitzen[1]). In den sauren Lösungen kommt deshalb, da die Gegenwart von $Ba\,SO_4$[2]) oder Karbonaten ausgeschlossen

1) Lloyd, Journ. phys. Chem. **14**, 476, 1910; Ebler und Fellner, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **73**, 1, 1912; Eve, Roy. Soc. Canada 1910, S. 67.

2) Event. anwesende Spuren $Ba\,SO_4$ werden in einem größeren Volum salzsaurer Lösung gelöst bleiben.

ist, nur SiO_2 in Betracht. Nach den Untersuchungen von Ebler und Fellner könnte man denken, daß hierdurch merkliche Quantitäten Niton der Messung entgingen; allein verschiedene Versuche haben mir gezeigt, daß Lösungen, welche erst ganz klar waren, später aber kleine Präzipitate absetzten, dennoch innerhalb der Versuchsfehler gleiche Emanationsmengen lieferten. Kleinere Mengen SiO_2 in sauren Lösungen halten also beim Siedepunkt keine Emanation zurück[1]). Etwas anders liegt der Fall bei den alkalischen Lösungen, in welchen sich fast immer nach kurzer Zeit Niederschläge bildeten. Da es sich zeigte, daß diese zuweilen merklich Radium adsorbiert hatten, habe ich dieselben abfiltriert, in Salzsäure gelöst und zu den sauren Lösungen hinzugefügt. Die alkalischen Filtrate wurden auch noch untersucht, enthielten dann aber in der überaus großen Mehrzahl der Fälle kein oder sehr wenig Radium, weniger als ein Zehntel des Gehalts der sauren.

Von Ebler[2]) ist die Benutzung von wäßrigen Absperrflüssigkeiten beanstandet worden; er fängt daher das emanationshaltige Gas über Quecksilber auf. Das entwichene Gas längere Zeit mit Wasser in Berührung zu lassen, wie es verschiedene Forscher getan haben, scheint in der Tat nicht statthaft; ist doch die Löslichkeit von Niton in Wasser bei Zimmertemperatur etwa 0,28. Man kann aber den Gebrauch von Quecksilber umgehen, indem man das Gas über gesättigter Kochsalzlösung auffängt, in der die Löslichkeit des Nitons nur 0,04 beträgt. Vermeidet man, das Gefäß zu schütteln, und läßt Lösung und Gas nur so kurz wie unerläßlich miteinander in Berührung, so ist ein merklicher Verlust nicht zu befürchten.

Habe ich bis jetzt die möglichen Ursachen von Emanationsverlust besprochen, so könnte andererseits vielleicht als Folge entweder eines Radiumgehaltes der benutzten Chemikalien, oder der Anwesenheit von Spuren Radiums im Laboratoriumsraume Radium hineingelangen. Die erste Möglichkeit läßt sich leicht ausschließen, indem man alle bei irgendwelcher Operation benutzten Substanzen auf die Gegenwart von Radium untersucht; in keiner einzigen ließ sich Radium auffinden. Die zweite Ursache von Infektion mit Radium ist, wenn man zuweilen auch mit starken Radiumpräparaten zu arbeiten hat, nur durch äußerste Sorgfalt bei den verschiedenen Operationen zu vermeiden.

Es scheint mir, dies alles abwägend, daß die Methode in der angegebenen Ausführung den zu stellenden Anforderungen von Genauig-

1) Versuche von Strutt, Proc. Roy. Soc. A **84**, 377, 1910 und Fletcher, Phil. Mag. **20**, 36 und **21**, 102, 1911 bestätigen diesen Befund.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 532, 1912.

keit Genüge leistet, und ich sehe nicht ein, weshalb sie in dieser Hinsicht hinter den in der letzten Zeit von Joly und Ebler angegebenen anderen Arbeitsweisen zurückbleiben sollte. Zur Vermeidung der besprochenen Übelstände sind diese Forscher dazu übergegangen, die Emanation aufzufangen, welche beim Schmelzen des Gesteins, mit oder ohne Zusatz, entweicht. Ebler[1]) führt dies in der Weise aus, daß er die Substanz, am liebsten ohne Schmelzmittel, in einem Platinschiffchen schmilzt, dasselbe eine bestimmte Zeit in einem gut verschlossenen Quarzrohre stehen läßt, und dann, nachdem das Rohr mit einem Gassammler, einer Quecksilberpumpe und einer Ionisierungskammer verbunden worden ist, wieder schmilzt, die Emanation im vollständigen Vakuum austreibt und mittels der Pumpe in den Meßraum überführt. Man könnte zweifeln, ob das Niton aus dem geschmolzenen Gestein, von dessen Leichtflüssigkeit man nicht viel weiß, wirklich quantitativ entweicht, und ob Quarz für Niton undurchlässig ist; allein die zwei von Ebler angeführten Versuche zeigen, daß man mit dieser Methode genau dieselben Resultate erhält wie mit der beschriebenen Lösungsmethode. Die Eblersche Arbeitsweise ist aber für umfassendere Untersuchungen ungeeignet, es sei denn, daß man über eine sehr große Anzahl Quarzröhren, Platinschiffchen usw. verfügt.

Joly[2]) zieht es — wohl mit Recht — vor, das Gesteinspulver mit Natriumkarbonat, zuweilen auch noch mit Borsäure, zusammen zu schmelzen. Es findet dann während der Schmelzung ein starkes Aufbrausen statt, das die Emanationsentwicklung nur fördern kann; außerdem wird die Schmelze leichtflüssiger. Auch hier könnte man fragen, ob in der geschmolzenen Masse keine festen Partikelchen hinterbleiben, die Niton okkludieren, und ob überhaupt alles Gas entweicht, während es gewiß sehr gewagt ist, die Gase, wie Joly tut, in einem Gummireservoir aufzufangen und zu bewahren, bis sie ins Elektroskop übergetrieben werden. Aber nur der Versuch kann entscheiden; leider sind die Resultate nicht vollkommen deutlich. Eine bestimmte Menge Radium, mit Borsäure zusammengeschmolzen und zu einem Granit hinzugefügt, gab zu wenig Niton ab; mischte Joly dagegen etwas Uraninit zum Gesteinspulver, dann erhielt er aus der Schmelze genau ebenso viel Emanation, wie aus der Lösung entwickelt wurde; ein anderes Mal, als er das Pulver mit einer Lösung von Pechblende durchtränkte, trocknete und dann schmolz, entwich wieder zu wenig.

1) Zeitschr. f. Elektrochem. l. c.
2) Phil. Mag. 22, 134, 1911.

Es bestehen also Differenzen zwischen den mit beiden Methoden erhaltenen Resultaten, welche ihrer Erklärung noch harren [1]). Vielleicht könnte diese gefunden werden in der Verwendung eines Uranerzes zum Eichen. Bei jeder Untersuchung muß ja bestimmt werden, wieviel Emanation einer bestimmten Entladungsgeschwindigkeit des Elektroskops entspricht. Besitzt man eine Radiumlösung von bekanntem Gehalt, so ist die Eichung leicht fehlerfrei auszuführen. In Ermangelung einer solchen wird aber oft eine kleine Menge Uraninit, dessen Urangehalt man vorher bestimmt, gelöst und ausgekocht; mit Benutzung des von Rutherford und Boltwood gefundenen Proportionalitätsfaktors $U:Ra = 1:3{,}4 \cdot 10^{-7}$ berechnet man die Quantität des Radiums. Nun ist schon zuweilen die Konstanz dieses Verhältnisses für alle Mineralien angezweifelt worden, aber abgesehen davon kann man doch schwerlich glauben, daß die Zusammensetzung des Uraninits so konstant ist, daß Mengen von weniger als ein Milligramm genau dieselbe Proportion Radium enthalten. Selbst bei schwereren Stückchen scheint es sehr wohl möglich, daß z. B. an der Oberfläche sich befindende Radiumteilchen verloren gehen, und kann man deshalb m. E. ein konstantes Verhältnis nur erwarten, wenn größere Mengen des Minerals untersucht werden. Ich habe selbst eine Probe von Pechblende, das ich in der Sammlung des hiesigen Laboratoriums fand, untersucht, sowohl Uran als Radium bestimmt, und in ungefähr 0,5 g Mineral die Proportion $1:2{,}2 \cdot 10^{-7}$ gefunden. Ich will damit nicht die Konstanz des Verhältnisses im allgemeinen bestreiten; es beweist aber wohl, daß man kleine Mengen eines Uranminerals nicht benutzen darf, um Elektroskope zu eichen [2]). Bei seinen Messungen mit der Schmelzmethode hat nun Joly meistens die „Konstante" seines Elektroskops, d. h. die Radiummenge, die eine Entladungsgeschwindigkeit von einem Skalenteil pro Stunde verursacht, mittels Uraninit bestimmt. Und das scheint mir eine mögliche Erklärung für die unter sich ziemlich abweichenden Resultate zu liefern.

Nach dem Gesagten erübrigt es sich, meine eigne Arbeitsweise ausführlich zu beschreiben; ich lasse nur einige Ergänzungen folgen. Die Bestimmungen wurden, mit wenigen Ausnahmen, mit 25 g gepulvertem

---

1) Meistens, aber bei weitem nicht immer, gibt die Schmelzmethode höhere Zahlen; das ist (da es wahrscheinlicher ist, daß in der Lösung Niton zurückbleibt, als daß in der Schmelze Radium hineingerät) ein Grund, weshalb Joly die Schmelzung vorzieht.

2) Auch Ebler und Fellner, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 72, 258, 1911, beanstanden den Gebrauch von Uranmineralien zu diesem Zweck.

Gestein ausgeführt. Jede Lösung wurde mehrmals gekocht und das Mittel der Resultate genommen. Die Emanation, welche sich noch im Kochkolben über der Flüssigkeit befinden konnte, wurde mittels eines durch die Lösung perlenden Luftstroms ins Reservoir übergeführt, wo sie einige Minuten blieb, damit event. mitgegangene Thoriumemanation zerfallen konnte, bevor die Gase ins Elektroskop gelangten. Unmittelbar vor dem Elektroskop befand sich ein mit Baumwolle gefülltes Rohr und ein Trockenturm; in meinen ersten Versuchen füllte ich diesen mit gebranntem Kalk und stellte noch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd dahinter. Da es denkbar war, daß diese Substanzen Emanation absorbierten[1]) und es sich außerdem zeigte, daß mein — mit Bernsteinisolation versehenes — Elektroskop für kleine Feuchtigkeitsmengen nicht empfindlich war, habe ich später einfach einen Turm mit festem Kaliumhydroxyd benutzt.

Das Elektroskop vom Wilsontypus bestand aus einem Messingzylinder, dessen Volum etwa $1\frac{1}{2}$ l betrug und war mit zwei Hähnen versehen zum Evakuieren und Zulassen der zu messenden Gase. Der natürliche Ladungsverlust wurde jedesmal vor einer Messung bestimmt, und ebenfalls die Kapazität des Instruments mit Hilfe der γ-Strahlung von 1 mg Radiumbromid fortwährend kontrolliert. Manchmal findet nämlich plötzlich ohne nachweisbare Ursache eine Änderung dieser Größe statt (vielleicht durch Erschütterung und damit zusammenhängende kleine Formänderungen des Al-Blättchens?). Außerdem wurden von Zeit zu Zeit Eichungen mit Radiumlösungen vorgenommen, die, mit Berücksichtigung der genannten Kapazitätsänderungen, gut stimmende Resultate gaben. Professor Rutherford hatte mir freundlichst eine titrierte Lösung gesandt, die ich in zwei Teile teilte, welche folgende Zahlen lieferten[2]):

$1\,\frac{\text{Skt.}}{\text{St.}}$ zeigt an: Lösung I:	$1{,}14 \cdot 10^{-12}$ g Ra.
	1,10
	1,16
	1,14
	1,16
Lösung II:	1,09
	1,12
Mittel:	$1{,}12 \cdot 10^{-12}$ g Ra.

1) Ebler, Zeitschr. f. Elektrochem. l. c. gibt an, daß P_2O_5 „nicht unwesentliche" Mengen Niton zurückhält.

2) Die ersten Versuche wurden — bei etwas abweichendem Elektroskop — mit dem Werte $1\,\frac{\text{Skt.}}{\text{St.}} = 1{,}08 \cdot 10^{-12}$ berechnet.

Resultate.

In der nachfolgenden Tabelle sind die von mir erhaltenen Daten zusammengestellt. Es sei bemerkt, daß der Radiumgehalt, wie gebräuchlich in 10^{-12} g Ra. per Gramm Gestein ausgedrückt ist, und daß ich diese Bezeichnung weiter weglassen werde. Die Eruptivgesteine sind in zwei Gruppen geteilt; die erste umfaßt Proben aus Niederländisch-Indien (Westküste von Sumatra, Borneo, Molukkische Inseln), die zweite, mit zwei Ausnahmen, solche aus Europa, namentlich Deutschland.

Granit, Siboemboen (S. W.)	2,5
„ Soengei Lumani (S. W.) . . .	3,1
„ Toemb. Temangooi (B.) . . .	10,0
Granitit, Soengei Menjoekoei (B.) . . .	1,3
„ Pasir Fluß (S. W.)	1,5
Quarzporphyr, Malakoetan Fluß (S. W.) .	1,3
Dacit, Riam Toentoen (B.)	2,8
„ Sei. Embakoe (B.)	0,9
Andesit, Sei. Embakoe (B.)	<0,3
„ Sei. Tebaoeng (B.)	0,8
„ Boekit Oejan (B.)	1,4
„ „ Ampan (B.)	0,8
„ Sei. Tepoewai (B.)	1,6
„ Insel Sangi	4,3
„ „ Ternate	1,3
„ Padang (S. W.)	5,1
„ Sei. Landei (S. W.)	1,3
„ Ajer Kolbing (S-W.)	0,6
Andesitischer Porphyrit, Bt. Sedaroeng (B.)	1,4
Diorit, Ahoer Tampoeroengo (S. W.) . .	0,3
Dioritporphyrit, Sei. Sebilit (B.) . . .	1,5
„ Na. Gaäng (B.) . . .	0,6
Norit, Sei. Menjoekoei (B.)	0,7
Diabas, Riam Pandjang (B.)	1,4
„ Siboemkang (S. W.)	0,3
Basalt, Asar Vulkan (S. W.)	0,5 (13,0)
Pechstein, Insel Amboina	0,5
„ Sei. Kawan (B.)	0,7
Erralicum (Granit), Hilversum, Holland	12,1
„ „ „ „	12,4

Granit, Hauzenberg, Bayr. Wald . . .	14,8
„ Luchon, Haute Garonne . . .	1,9
Granitit, Brocken	4,4
„ Weinheim	3,9
Quarzporphyr, Bernkastel	7,3
„ Münster a. St.	14,6
„ Groß-Umstadt . . .	26,1
Liparit, Eisenbach	5,1
„ Black Hills (U.S.A.)	4,3
Syenit, St. Moritz, Vogesen	4,3
„ Plauen, Sachsen	3,7
Monzonit, Bella Monte, Tirol	3,5
Tinguaitporphyr, Katzenbuckel, Odenwald	7,1
Tinguait, Mühlörzen, Böhmen	9,2
Pechstein, Meißen	3,0
Trachyt, Drachenfels, Siebengebirge . .	3,1
„ Algersdorf, Böhmen	3,6
Phonolith, Kirchberg, Kaiserstuhl . . .	0,9
Diorit, Lindenfels, Odenwald	4,6
„ Ehrenberg, Thüringen	2,6
Andesit, Wolkenburg, Siebengebirge . .	0,6
„ Honnef a. Rh.	1,7
Eläolithsyenit, Ditro	5,3
Gabbro, Oberkainsbach, Odenwald . .	2,3
„ Radautal, Harz	3,3
Diabas, Steige, Vogesen	5,9
„ Harzgerode	1,4
„ Köditz, Fichtelgebirge	1,0
Melaphyr, Oberstein, Nahe	1,9
Anamesit, Kutzenberg, Siebengebirge .	0,6
„ Steinheim, Hessen	3,0
Muskovitgneis, Gr.-Himmelfürst, Freiberg	1,9
Biotitgneis, Freiberg	0,9
„ Sulzbach, Schwarzwald . .	41,2 (23,5)
„ Wendeberg, Spessart . . .	1,5
Glimmerschiefer, Zöptan, Mähren . . .	0,7
„ Liebenstein, Sachsen .	1,8
Gestein aus Cinderella Deep, Transvaal	11,5
Eisen, Ovifak, Grönland	18,5
Marmor, Carrara	1,3

Marmor, Piasco, Valle del Po	1,6
„ Auerbach, Bergstraße . . .	1,7
„ Villmar, Nassau	0,8
Kalkstein, Silur, Kuchelbad, Prag . .	0,7
„ Karbon, Ratingen, Düsseldorf	4,3
„ Trias, Jena	0,4
„ Lias, Vaihingen, Württemberg	2,1
„ Unt. Kreide, Egestorf, Hannov.	0,3
„ Eozän, Paris	0,8
Kreide, Pietersberg Maastricht. . . .	1,5
Sandsteine aus einer Bohrung bei Baarlo, Prov. Limburg, Holland: Tiefe 685 m	1,0
850 „	0,8
1023 „	1,4
1124 „	1,2
1223 „	7,5
1262 „	0,3
1295 „	0,8
1397 „	0,3

Wir wollen jetzt besprechen, was die obigen Daten — in Verbindung mit den von anderen Forschern gewonnenen — uns mit Hinsicht auf die Frage, ob der Radiumgehalt mit anderen Eigenschaften der Gesteine zusammenhängt, lehren.

Bekanntlich werden zwei Hauptgruppen von Gesteinen unterschieden, die eruptiven und die sedimentären; gibt es nun zwischen diesen beiden Klassen einen Unterschied im Radiumgehalt? Stellen wir die von den verschiedenen Autoren erhaltenen Zahlen zusammen, dann ergibt sich:

	Strutt	Eve	Joly[1] I	Joly[1] II	Büchner	Andere[2]
erupt. . .	1,7	2,2	5,5	2,5	4,0	1,3
sedim. . .	1,1	0,9	4,3	1,5	1,5	—

1) Die Daten unter I sind die älteren, mit der jetzt von Joly nicht mehr als so genau betrachteten Lösungsmethode erhaltenen; es ist nach Gockel eine Korrektion angebracht worden, weil Joly auch die Gotthard- und Simplongneise zu den Eruptivgesteinen gerechnet hatte. Die unter II angeführten sind mit der Schmelzmethode gewonnen.

2) Schlundt und Moore, Farr und Florance, Fletcher, Gockel. Letztgenannter hat seine Emanationsversuche mit der Curie-Duaneschen Zahl (1 Curie gebe $5,3 \cdot 10^5$ E.S.E.) berechnet. Nun diese sich aber viel zu klein erwiesen hat — es muß $6,3 \cdot 10^6$ sein —, werden, wenn man die Korrektion für endliches Volum der Ionisierungskammer nach Duane

Wie sehr die verschiedenen Werte auch auseinandergehen, so erkennt man doch, daß die sedimentären Gesteine im allgemeinen weniger Radium enthalten, als die eruptiven. Allein, wenn man die Gruppe der Eruptivgesteine näher betrachtet, kommt man, wie ich schon früher bemerkte, zu einem etwas anderen Resultat. Das hohe Mittel der Eruptivgesteine ist nämlich nur durch die höheren Zahlen für Granite, Quarzporphyre und Syenite bedingt; kombiniert man die von Joly[1]) zusammengestellten, mit der Lösungsmethode erhaltenen Resultate mit den meinigen, dann findet man als Mittel für:

Trachyte und Andesite	1,25
Gabbros	1,3
Diabase	1,3
Basalte	0,8

und selbst Jolys Resultate mit der Schmelzmethode liefern ihm als Mittel für die basischen Gesteine nur 1,3. Wenn also Joly in seiner letzten Abhandlung nochmals betont, daß es zwischen den beiden Klassen einen wesentlichen Unterschied im Radiumgehalt gibt, so ist das wohl richtig, aber dennoch, wie mir scheint, irreführend. Es weckt den Anschein, als ob die Differenz in der Natur der beiden Klassen begründet sei, was in Wirklichkeit, wie aus obigen Ziffern folgt, nicht der Fall ist. Die Trennung der Gesteine in diesen Gruppen ist nach der Bildungsweise erfolgt und man sieht nicht ein, weshalb die letztere einen bestimmten Einfluß auf den Radiumgehalt geübt haben sollte. Man kann zwar annehmen, daß bei den Prozessen, welchen die Mineralien unterworfen waren, bevor sie sich zu einem Sediment zusammenfügten, die kleinen Mengen Uran und Radium ganz oder teilweise herausgelöst worden sind, aber man muß auch beachten, daß diese durch verschiedene Substanzen gern adsorbiert werden, und auf diese Weise wieder eine Konzentration der Radioaktivität im Sedimentärgestein stattgefunden haben kann.

Zu der Struktur der Gesteine besteht wohl keine Beziehung; es wäre auch schwer zu verstehen, wie der Radiumgehalt von der petrographischen Struktur beeinflußt werden könnte.

Schon Strutt[2]) hat die Bemerkung gemacht, daß im allgemeinen die sauren Gesteine, wie Granit, radiumreicher sind als die basischen. Wir haben oben gesehen, daß diese Behauptung im Lauf der späteren

---

und Laborde berücksichtigt, die Gockelschen Zahlen um eine Zehnerpotenz verringert; so korrigiert habe ich sie zur Mittelberechnung benutzt.

1) Phil. Mag. 24, 694, 1912. Hier auch vollständige Literaturangaben über die im Text zitierten Zahlen.

2) Proc. Roy. Soc. A. 77, 472.

Untersuchungen bestätigt worden ist. Joly[1]), die Gesteine in saure, basische und dazwischenstehende einteilend, findet eine regelmäßige Abnahme des Radiumgehalts, und auch wenn ich meine Resultate, so weit möglich, nach dem Kieselsäuregehalt ordne, ergibt sich, daß im großen Ganzen Radium und Kieselsäure parallel laufen. Allerdings muß man nicht an eine Proportionalität denken und gibt es mehrere Ausnahmen; man findet z. B. ein Diabas mit 5,9, ein Syenit mit 4,3 neben Graniten mit 1,9 oder 1,3 und, während die von Fletcher untersuchten Leinstergranite im Mittel 1,7 haben, weisen die basischen Lavas vom Vesuv nach Joly die hohe Zahl 12,6 auf. Ich komme weiter unten hierauf zurück.

Es ist mir eine andere Beziehung aufgefallen. Wenn man die Gesteine nach deren Fundorten — diesen Ausdruck in einem weiten Sinne genommen — gruppiert, so findet man, daß es radiumreiche und radiumarme Gegenden gibt. Die Mittelwerte sind: Sumatra 1,65, Borneo 1,73, Neu-Seeland 1,35, Andes 0,8, Großbritannien und Irland 1,5, Südviktorialand[2]) 1,3, Deutschland 6,0, St. Gotthard 5,1, Simplon 7,6. Sehr interessant sind in dieser Hinsicht Jolys letzte Basaltversuche; während eine Anzahl antarktische und Dekkanbasalte das Mittel 2,0 geben, wird für die von den Hebrideninseln herkommenden nur 0,5 gefunden. Dasselbe Gestein enthält also je nach dem Fundort viermal soviel Radium, und hier ist nicht von individuellen Unterschieden, sondern von Mittelwerten aus 14 bzw. 11 Proben die Rede. Es bedarf vielleicht einer Erklärung, daß ich hier auch die Jolyschen Werte für den St. Gotthard- und Simplontunnel aufführe, während Joly selbst diese jetzt wegläßt, weil sie noch höher sind als die Mittelwerte, welche er mit der nun von ihm bevorzugten Schmelzmethode erhält. Einen anderen Grund führt Joly dafür nicht an, noch weiß er eine Erklärung für die Differenz zwischen den nach beiden Methoden gewonnenen Resultaten zu geben; ja, er hat sogar die hohe Zahl der St. Gotthard-Granite ziemlich gut bestätigen können: die Lösungen gaben das Mittel 7,2, die Schmelzen 6,0. Früher standen Jolys hohe Zahlen vereinzelt da; nun sich aber aus meiner Untersuchung ebenfalls ergibt, daß zuweilen hohe Gehalte vorkommen, während alle meine Zahlen auf dieselbe Weise erhalten und daher vergleichbar sind, scheinen Jolys

---

1) In der auf voriger Seite zitierten Arbeit.

2) Auch Fletcher selbst weist darauf hin, daß chemisch oder petrographisch ganz ungleichartige Gesteine von demselben Fundort nahezu denselben Radiumgehalt haben; Phil. Mag. 21, 770.

ältere Resultate mir doch mehr Zutrauen zu verdienen, als ihr Autor selbst jetzt glaubt. Man kann eben einem Gestein nicht einen charakteristischen Radiumgehalt zuschreiben und eine gefundene Zahl, wenn sie aus dem Mittelwert herausfällt, als weniger gewiß betrachten.

Die hier behandelte Beziehung läßt die letzte Arbeitsweise Jolys nicht empfehlenswert erscheinen; wenn man nämlich drei Mischungen macht von sauren, von basischen und von mittleren Gesteinen, und in jeder Gruppe so viel wie möglich Proben von verschiedener Herkunft zusammenfügt, dann müssen natürlich Unterschiede, wie in diesem Abschnitt besprochen, gänzlich verdeckt werden.

Man hat die Frage aufgeworfen, ob der Radiumgehalt in Beziehung zum Alter des Gesteins stehen könne. Dies scheint weder für Eruptiv- noch für Sedimentärgesteine der Fall. Die von mir untersuchten Kalk- und Sandsteine zeigen mit fortschreitendem Alter nicht die geringste Regelmäßigkeit; dasselbe fand auch Fletcher[1]) in einer umfangreicheren Studie über dieselben Gesteinsarten und Schiefer.

Ebensowenig findet man einen Gang, wenn man die an einer bestimmten Stelle aufeinander folgenden Schichten vergleicht. Die mitgeteilten Zahlen von der Bohrung bei Baarlo, die von Eve und Mc Intosh[2]) publizierten für die Bohrung bei Beachville, Ontario (Tiefe von 10 bis 860 m), die von Joly in den Balfour- und Funafutibohrungen gefundenen lassen alle mit zunehmender Tiefe keine regelmäßige Zu- oder Abnahme des Radiumgehalts erkennen; überhaupt beobachtet man im allgemeinen nur kleine Variationen zwischen den Proben.

Auch für Eruptivgesteine ist die Frage von Interesse; allein das bis jetzt gesammelte Material scheint nicht genügend, um eine Entscheidung zu treffen. Die beiden von mir untersuchten Proben, von welchen bekannt ist, daß sie aus sehr großer Tiefe stammen — der Freiberger Muskovitgneis und das Gestein aus Cinderella Deep, das in etwa 2000 m Tiefe gefunden wurde — lieferten sehr verschiedene Resultate; die eine etwa das allgemeine Mittel, die andere eine sehr hohe Zahl.

Sehr wichtig für das ganze Problem scheint mir die von Strutt, Waters[3]) und Gockel gemachte Beobachtung, daß der größte Teil des Radiums an den akzessorischen Mineralien gebunden ist. Das

1) Phil. Mag. **23**, 279.
2) Trans. Roy. Soc. Canada 1910, 3e Sect., S. 69.
3) Phil. Mag. **18**, 677, 1909 und **19**, 903, 1910.

würde nämlich mit einem Schlag die auffallenden Differenzen erklären. Bekanntlich ist die Menge der Akzessoria äußerst schwankend, was um so mehr in Betracht kommt, als es sich hier um winzige Quantitäten handelt; ein selbst im Dünnschliff kaum sichtbares Zirkonkriställchen mehr oder weniger kann ja den Radiumgehalt merklich ändern. Wenn also ein Gestein eine sehr hohe Zahl liefert, kann das durch die Annahme, daß zufällig die Akzessoria in der genommenen Probe in etwas größerer Menge gegenwärtig sind, erklärt werden. Macht man dann einen neuen Versuch mit demselben Gestein, dann wird auch öfters eine niedrigere Zahl gefunden[1]). So kann man Jolys verschiedene Befunde mit den St. Gotthardgesteinen erklären, so sind auch Fletchers Beobachtungen über die Leinstergranite zu verstehen, in welchen er z. B. für zwei von derselben Stelle kommende Proben 0,4 und 4,4, oder in einem andern Fall 3,6 und 1,7 findet. Auch auf den besprochenen parallelen Gang von Kieselsäure- und Radiumgehalt wird nun neues Licht geworfen: die herausfallenden Ziffern können durch eine größere oder kleinere Proportion von akzessorischen Bestandteilen erklärt werden. Man könnte sogar weiter gehen und untersuchen, ob vielleicht die sauren Gesteine überhaupt mehr Akzessoria enthalten als die basischen, und ob das ebenfalls gelte für die Gesteine aus radiumreichen gegenüber den aus radiumarmen Gegenden.

Besondere Erwähnung gebührt noch einem der von mir untersuchten Gesteine, dem Eisen von Ovifak. Dies wurde untersucht, weil es von verschiedenen Forschern als aus dem Innern der Erde herrührend betrachtet wird. Allerdings erhellt aus Böggilds Übersicht[2]), daß die Meinungen hierüber noch geteilt sind; sonst wäre es natürlich sehr interessant, da man allgemein geneigt ist, den gefundenen Radiumgehalt nur für die Erdkruste anzunehmen und das Innere als radiumfrei zu betrachten, was mit der Abwesenheit von Radium in Meteoreisen in Einklang sein würde. Der hohe Gehalt, welcher mit einer großen Menge (218 g) gefunden wurde[3]), und deshalb zufälligen

1) Z. B. beim Biotitgneis von Sulzbach; die zweite Bestimmung liefert auch noch eine hohe Zahl. Ich bin jetzt geneigt, im Falle vom Basalt von Sumatra meinem ersten Befund (13,0) auch Gewicht beizulegen und ihn nicht einer Infektion mit Radium zuzuschreiben, wie ich in Mitteilung III tat.

2) Mineralogia Groenlandica, Kopenhagen 1905, S. 19.

3) Das Mineral löste sich größtenteils in verdünnter Salzsäure; der Rest wurde in der gewöhnlichen Weise behandelt, aber alle Lösungen separat gehalten. 85 Proz. des Radiums fanden sich in der erstgenannten Lösung.

Schwankungen weniger unterworfen war, hat mich denn auch sehr überrascht, um so mehr, als ich nachträglich fand, daß auch Strutt schon einen Versuch mit diesem Eisen gemacht und nur 0,2 erhalten hatte. Nun die Herkunft des Eisens aber doch nicht feststeht, hat die Frage wohl weniger Bedeutung.

Es hat keinen Zweck, mit dem jetzt erhaltenen Mittelwert neue Berechnungen in Beziehung zum Problem der Erdwärme zu unternehmen. Daß die radioaktiven Substanzen einen Beitrag zur Erdwärme liefern, ist eine festgestellte Tatsache; die Frage ist nur, wie groß dieser Teil ist. Dazu müßte man aber wissen, bis zu welcher Tiefe der Radiumgehalt, den man an den Oberflächengesteinen beobachtet, bestehen bleibt. Wenn auch in der Lithosphäre nach größeren Tiefen zu die basischen Gesteine zunehmen und deshalb der Radiumgehalt kleiner wird, so weiß man über die weitere Verbreitung nichts Gewisses. Wahrscheinlich ist es wohl, daß der Erdkern kein Radium enthält, denn sonst müßte die Erde wärmer werden statt abzukühlen [1]. Davon abgesehen, daß die Geologie sich ganz auf der Kontraktion der Erdrinde als Folge von der Abkühlung stützt, ist zu bemerken, daß man im ersteren Falle annehmen müßte, daß die Erde sich, von einer niedrigen Temperatur anfangend, der radioaktiven Wärmeentwicklung zufolge selbst erhitzt habe, das Erdinnere dann aber nach Labys [2]) Berechnung eine Temperatur von 14000° haben müßte, welche mit unseren Kenntnissen vom Temperaturgradient nicht in Einklang zu bringen wäre.

Schließlich möchte ich allen, die mir durch Überlassung von Material oder sonstwie behilflich gewesen sind, bestens danken.

---

1) Für die Hypothese, daß der Zerfall des Radiums unter dem hohen Druck und bei der Temperatur des Erdinnern langsamer stattfinden würde, fehlen bis jetzt alle Anhaltspunkte.

2) Le Radium **9**, 21, 1912.

Anorg. Chem. Laboratorium, Universität Amsterdam.

(Eingegangen 1. Oktober 1913.)

Neuere Untersuchungen über spezifische Wärmen (Nachtrag).

Von **Albert Wigand**.

Zur Ergänzung meines gleichbenannten Berichtes[1]) möchte ich noch einiges hinzufügen. Das Verhältnis der Richarzschen Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit zu der älteren Boltzmannschen Theorie kann kurz folgendermaßen dargestellt werden:

Boltzmann[2]) zeigt, daß die Wärmekapazität im festen Zustande das Doppelte von der im einatomigen Gaszustande ist, wenn man die spezielle Voraussetzung macht, daß die Kräfte, die auf die Atome wirken, den Entfernungen aus der Gleichgewichtslage proportional oder lineare Funktionen der Koordinatenänderungen sind. Nur dann werden bei Boltzmann kinetische und potentielle Energie der Atome einander gleich; es liegen dem Beweise die spezialisierten Betrachtungen des Gleichgewichts der lebendigen Kraft bei den Zusammenstößen zugrunde. Die Richarzsche[3]) Ableitung des Dulong-Petitschen Gesetzes mit Anwendung des Virialsatzes ist von vornherein allgemeiner, indem zunächst weder für die Kräfte zwischen den Atomen eine lineare Form noch auch sinusförmige Atombewegungen angenommen werden. Zum Nachweise der Gleichheit von kinetischer und potentieller Atomenergie und zur Ableitung des normalen Zahlenwertes 6 macht dann Richarz die Einschränkung, daß die Verrückungen des Atomschwerpunktes aus der Gleichgewichtslage klein bleiben sollen gegenüber den Abständen von den Schwerpunkten der Nachbaratome, woraus dann als Konsequenz folgt, daß die Atomkräfte linear und die Atombewegungen sinusförmig sind. Die allgemeinere Grundlage des Beweises bei Richarz läßt jedoch zugleich erkennen, bei welchen Elementen Abweichungen vom normalen Atomwärmenwerte 6 zu erwarten sind (kleines Atomvolumen, kleines Atomgewicht, Zusammenballung der Atome), und daß bei eben diesen Elementen die spezifische Wärme stärker von der Temperatur abhängen muß. Die Richarzsche Hypothese der Komplexbildung (Zusammenballung, Agglomeration) ist, nach-

1) Dieses Jahrbuch **10**, 54, 1913.

2) L. Boltzmann, Wien. Ber. **53**, 219, 1866; **56**, 686, 1867; **63**, 731, 1871; **74**, 558, 1876; Gastheorie **2**, 126, Anm. 1, 1898.

3) F. Richarz, Wied. Ann. **48**, 708, 1893; **67**, 702, 1899; Marb. Ber. 1906, S. 187.

dem sie sich bereits als fruchtbares heuristisches Prinzip erwiesen hat, kürzlich von Benedicks[1]) quantitativ ausgebaut worden und hat zu einer neuen Ableitung des Planckschen Energieverteilungsgesetzes ohne Annahme von Energiequanten geführt.

---

1) C. Benedicks, C. R. **156**, 1526, 1913; Ann. d. Phys. **42**, 133, 1913.

Halle a/S., am 27. August 1913.

(Eingegangen 28. August 1913.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

C. G. Barkla and **A. J. Philpot,** Ionization in gases and gaseous mixtures by Röntgen and corpuscular (electronic) radiations. Phil. Mag. **25,** 832—856, 1913.

R. T. Beatty, On the energy required to ionize an atom. Phil. Mag. **26,** 183—186, 1913.

R. T. Beatty, Ionisationspotential in Gasen. Phys. Zeitschr. **14,** 622, 1913.

P. Bianu, Über die Braggschen Kurven. Le Rad. **10,** 122—125, 1913.

H. J. van der Bijl, Zur Bestimmung der Erstenergien lichtelektrisch ausgelöster Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15,** 330—347, 1913.

N. Campbell, Ionization by charged particles. Phil. Mag. **25,** 803—817, 1913.

J. Carvallo, Sur un phénomène photoélectrique présenté par l'anhydride sulfureux liquéfié. C. R. **156,** 1882—1884, 1913.

K. T. Compton, Note on the velocity of electrons liberated by photoelectric action. Phys. Rev. **1,** 382—392, 1913.

H. N. Mc Coy, The variation of the alpha-ray ionization of radioactive solids with the thickness of the layer. Phys. Rev. **1,** 393—400, 1913.

G. A. Dima, Influence de la valence du métal sur l'effet photoélectrique des composés métalliques. C. R. **156,** 1366—1368, 1913.

K. Fredenhagen, Über die Elektronenemission des Platins und über die Ursache der Wirksamkeit der Oxydelektroden. Leipziger Ber. **65,** 42—74, 1913.

J. A. Harker and **G. W. C. Kaye,** On the electrical emissivity and disintegration of hot metals. Proc. Roy. Soc. **88,** 522—538, 1913.

A. Ll. Hughes, The ionisation of gases in the Schumann region. Nat. **91,** 450, 1913.

A. Ll. Hughes, On the velocities with which photo-electrons are emitted from matter. Phil. Mag. **25,** 683—686, 1913.

A. Ll. Hughes, A sensitive photo-electric cell. Phil. Mag. **25,** 679—682 1913.

G. Jaffé, Über die Ionisation flüssiger Dielektrika durch die Radiumemanation. Le Rad. **10,** 126—134, 1913.

J. G. Kemp, Conditions of sensibility of photo-electric cells with alkali metals and hydrogen. Phys. Rev. **1**, 274—293, 1913.

P. Langevin, Messung der Valenz der Ionen in Gasen. Le Rad. **10**, 113 bis 118, 1913.

F. Lebeau, Recherches sur l'ionisation par les rayons X. 116 S. Tours, Destis frères et Cie. 1913.

P. Lenard, Über Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger. II. Ann. d. Phys. **41**, 53—98, 1913.

Th. Lyman, The ionization of gases in the Schumann region. Nat. **91**, 371, 1913.

E. Marx u. **K. Lichtenecker,** Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Unterteilung der Belichtungszeit auf die Elektronenabgabe in Elster- und Geitelschen Kaliumhydrürzellen bei sehr schwacher Lichtenergie. Ann. d. Phys. **41**, 124—160, 1913.

E. Marx, Die Theorie der Akkumulation der Energie bei intermittierender Belichtung und die Grundlage des Gesetzes der schwarzen Strahlung. Ann. d. Phys. **41**, 161—190, 1913.

G. Owen and **R. Halsall,** On the carriers of the negative thermionic current in a vacuum. Phil. Mag. **25**, 735—739, 1913.

A. Partzsch u. **W. Hallwachs,** Über das Reflexionsvermögen dünner Metallschichten, sowie longitudinale Wirkung und Eindringungstiefe bei der Lichtelektrizität. Ann. d. Phys. **41**, 247—272, 1913.

W. E. Pauli, Lichtelektrische Untersuchungen an fluoreszierenden Substanzen. Ann. d. Phys. **40**, 775—796, 1913.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Über den normalen Photoeffekt von *K*-Amalgamen verschiedener Konzentration. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 431 bis 437, 1913.

H. J. Proumen, Über die Ionisation, welche die Flammengase begleitet. Bull. Soc. Chim. Belg. **27**, 80—90, 1913.

G. Rothgießer, Über Ionenbeweglichkeit in reinen Gasen und in Gasgemischen. 60 S. Diss. Freiburg i. Br. 1913.

E. Salles, Untersuchungen über die Valenz der Ionen in Gasen. Le Rad. **10**, 119-122, 1913.

J. Stark, Bemerkungen zu einer Mitteilung der Herren F. Burger und J. Koenigsberger über das elektrische Verhalten einiger Dämpfe mit Bandenabsorption. Phys. Zeitschr. **14**, 454—456, 1913.

H. Thirkill, On the recombination of the ions produced by Röntgen rays in gases and vapours. Proc. Roy. Soc. **88**, 477—494, 1913.

M. Volmer, Die verschiedenen lichtelektrischen Erscheinungen an Anthrazen, ihre Beziehungen zueinander, zur Fluoreszenz und Dianthrazenbildung. Ann. d. Phys. **40**, 677—700, 1913.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

E. Bouty, Essai de mesure de la cohésion diélectrique d'un gaz rare avec de petites quantités de matière. Effet de la polarisation diélectrique de la paroi. Ann. chim. phys. **28**, 515—567, 1913.

A. Chassy, Absorption de l'énergie dans un gaz parcouru par un courant électrique. Journ. de phys. **3**, 396—399, 1913.

J. Franck u. **G. Hertz,** Zusammenstöße zwischen Gasmolekülen und langsamen Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 373—390, 1913.

J. Franck u. **G. Hertz,** Notiz über Bildung von Doppelschichten. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 391—393, 1913.

E. Gehrcke u. **R. Seeliger,** Über Oberflächenladungen auf Leitern im Vakuum. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 438—450, 1913.

G. W. C. Kaye, Note on cathodic sputtering. Proc. Phys. Soc. London **25**, 198—201, 1913.

N. A. Kent and **R. M. Frye,** Vacuum tube discharge in a magnetic field. Astrophys. Journ. **37**, 183—189, 1913.

H. Kost, Die geschichtete positive Glimmlichtsäule im transversalen Magnetfeld. 73 S. Diss. Göttingen 1913.

J. E. Lilienfeld, Die Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum. Leipziger Ber. **64**, 420—428, 1912.

P. Neubert, Verschiedene Schichtsysteme in der Wasserstoffglimmentladung. Leipziger Ber. **65**, 75—81, 1913.

F. B. Pidduck, The abnormal kinetic energy of an ion in a gas. Proc. Roy. Soc. **88**, 296—302, 1913.

R. Reiger, Über Potentialstörungen durch Sonden in der leuchtenden positiven Säule. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 271—285, 1913.

R. Reiger, Über den Einfluß der räumlichen Ladung auf den Anodenfall. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 397—401, 1913.

R. Reiger, Über den Einfluß räumlicher Ladung auf Schichten und Schichtbildung. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 423—430, 1913.

R. Reiger, Über Potentialstörungen durch Glühsonden in der leuchtenden positiven Säule. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 355—363, 1913.

A. Righi, Nuove ricerche sulle rotazioni ionomagnetiche. Mem. di Bol. **10**, 97—121, 1913.

A. Righi, Über die magnetische Trennung der von Funken in einem verdünnten Gase ausgehenden Ionen. Phys. Zeitschr. **14**, 540—543, 1913.

H. Sirk, Ein Druckgefälle im Glimmstrom bei Einwirkung eines transversalen Magnetfeldes. Wien. Ber. **121**, 417—475, 1913.

J. S. Townsend, A theory of the glow discharge from wires. Electrician **71**, 348—350, 1913.

J. S. Townsend and **H. T. Tizard,** The motion of electrons in gases. Proc. Roy. Soc. **88**, 336—347, 1913.

3. Elektrische Strahlen.

E. v. Angerer, Über den Druck von Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **41**, 1—26, 1913.

H. Baerwald, Über die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **41**, 643—669, 1913.

J. Baerwald, Über die Förderung unserer Kenntnis vom Bau des Atoms durch die Erforschung der positiven Strahlen. Die Naturw. **1**, 384 bis 388, 1913.

O. v. Baeyer, O. Hahn u. **L. Meitner,** Das magnetische Spektrum der β-Strahlen des Radioaktiniums und seiner Zerfallsprodukte. Phys. Zeitschr. **14**, 321—323, 1913.

K. Bergwitz, Die Ablenkung der Rubidiumstrahlen im magnetischen Felde. Phys. Zeitschr. **14**, 655—658, 1913.

A. van den Broek, A quantitative relation between the range of the α-particles and the number of charges emitted during disintegration. Phil. Mag. **25**, 740—742, 1913.

J. Franck, Über den Einfluß der Elektronenaffinität auf die Ladung von Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 623—624, 1913.

J. Gedult v. Jungenfeld, Über den Durchgang der β-Strahlen durch Materie. Phys. Zeitschr. **14**, 507—514, 1913.

H. Geiger, Über eine einfache Methode zur Zählung von α- und β-Strahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 534—539, 1913.

H. Geiger u. **E. Marsden,** Die Zerstreuungsgesetze der α-Strahlen bei großen Ablenkungswinkeln. Wien. Ber. **121**, 2361—2390, 1912.

K. Glimme u. **J. Koenigsberger,** Primärgeschwindigkeit der Kanalstrahlen unter verschiedenen Bedingungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 267 bis 270, 1913.

E. Marsden and **T. S. Taylor,** The decrease in velocity of α-particles in passing through matter. Proc. Roy. Soc. **88**, 443—454, 1913.

E. v. Schweidler, Über die α-Strahlung dicker Schichten. Phys. Zeitschr. **14**, 505—507, 1913.

J. Stark, R. Künzer u. **G. Wendt,** Ein-, zwei- und dreiwertige Linien des Aluminiums in den Kanalstrahlen. Berl. Ber. **1913**, 430—441.

J. Stark u. **H. Kirschbaum,** Zerstreuung und bewegte Intensität der Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 433—439, 1913.

J. J. Thomson, Further applications of positive rays to the study of chemical problems. Proc. Cambr. Phil. Soc. **17**, 201, 1913.

E. Wagner, Über die Reflexion von Wasserstoffkanalstrahlen. Ann. d. Phys. **41**, 209—229, 1913.

4. Die Ionen in Metallen.

B. Beckman, On the Hall effect and on the change in resistance in a magnetic field at low temperatures. VII. The Hall effect for gold-silver-alloys at temperatures down to the melting point of hydrogen. Proc. Amsterdam **15**, 988—996, 1913.

F. Fischer, R. Lepsius u. **E. Baerwind,** Über Silizium und seine Stellung in der thermoelektrischen Spannungsreihe. (I. Mitteilung.) Phys. Zeitschr. **14**, 439—446, 1913.

H. Guilleminot, Sur la variation de résistance électrique du sélénium irradié par les rayons X et les rayons du radium. C. R. **156**, 1155 bis 1157, 1913.

K. F. Herzfeld, Zur Elektronentheorie der Metalle. Ann. d. Phys. **41**, 27—52, 1913.

H. Hörig, Über die elektromotorische Kraft im Temperaturgefälle eines Metalls. Phys. Zeitschr. **14**, 446—447, 1913.

C. G. Knott, Changes of electrical resistance accompanying longitudinal and transverse magnetizations in nickel. Proc. Edinburgh Soc. **33**, 200—224, 1913.

J. Koenigsberger, Thermokraft des Siliziums. Phys. Zeitschr. **14**, 658 bis 659, 1913.

W. Mecklenburg, Die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen. Die Naturw. **1**, 381—384, 1913.

H. K. Onnes and **B. Beckman,** On the change induced by pressure in electrical resistance at low temperatures. I. Lead. Proc. Amsterdam **15**, 947—952, 1913.

H. K. Onnes and **B. Beckman,** On the Hall effect and on the change in resistance in a magnetic field at low temperatures. VI. The Hall effect for nickel and the magnetic change in the resistance of nickel, mercury and iron at low temperatures down to the melting point of hydrogen. Proc. Amsterdam **15**, 981—987, 1913.

H. K. Onnes and **B. Beckman,** On the Hall effect and on the change in electrical resistance in a magnetic field at low temperatures. VIII. The Hall effect in tellurium and bismuth at low temperatures down to the melting point of hydrogen. Proc. Amsterdam **15**, 997—1003, 1913.

N. Puschin u. **W. Rjaschsky,** Die elektrische Leitfähigkeit der Kupfer-Zinklegierungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **82**, 50—62, 1913.

D. E. Roberts, The effect of temperature and magnetization on the resistance of graphite. Phil. Mag. **26**, 158—176, 1913.

A. W. Smith, The Hall effect and some allied effects. Phys. Rev. **1**, 339 bis 354, 1913.

F. Streintz u. **A. Wesely,** Über den Widerstand zwischen zwei ebenen, sich berührenden Metallplatten. 1. Mitteilung. Phys. Zeitschr. **14**, 489—497, 1913.

J. Mc Whan, On the electron theory of thermoelectricity. Proc. Edinburgh Soc. **33**, 169—176, 1913.

5. Ionisation in Elektrolyten.

W. Althammer, Über die Beweglichkeiten der Ionen ternärer Elektrolyte. 44 S. Diss. Halle a. S. 1913.

R. Ambronn, Über die elektrische Leitfähigkeit von Glas und Bergkristall. I. Teil. 70 S. Diss. Göttingen 1913.

St. J. Bates, The calculation of equivalent conductance at infinit dilution. Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 519—535, 1913.

C. W. Bennet and **C. O. Brown,** Concentration changes in the electrolysis of copper sulphate solutions. Journ. phys. chem. **17**, 373—385, 1913.

R. Bourdillon, The preparation of conductivity water. Journ. Chem. Soc. **103**, 791—795, 1913.

A. W. Browne and **M. E. Holmes,** Behaviour of the hydronitrogens and their derivatives in liquid ammonia. V. Electrolysis of a solution of ammonium trinitride in liquid ammonia. Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 672—681, 1913.

G. Bruni e **G. Scarpa,** Studii sull' elettrolisi di composti cristallini. I. Joduro argento. Lincei Rend. **22,** 438—443, 1913.

J. Carvallo, Conductibilité électrique de l'éther pur. C. R. **156,** 1609 bis 1611, 1913.

J. Carvallo, Conductibilité électrique du quelques liquides purs: ammoniac, acétone, alcools éthylique et méthylique. C. R. **156,** 1755—1758, 1913.

E. Cohen, Piezochemische Studien. XI. Die Gültigkeit des ersten Faradayschen elektrolytischen Gesetzes bei hohem Druck. Zeitschr. f. phys. Chem. **84,** 83—90, 1913.

E. Cornec, Conductibilité électrique des mélanges d'acide sélénieux et d'ammoniaque. Ann. chim. phys. **28,** 697—701, 1913.

N. Dhar u. **D. N. Bhattacharyya,** Die Elektrolyse von Silbernitrat und die Überführungszahl des Nitritions. Zeitschr. f. anorg. Chem. **82,** 141 bis 144, 1913.

A. Hagenbach, Résistance électrique des pellicules de savon. Arch. sc. phys. et nat. **35,** 329—339, 1913.

H. Hartley and **W. H. Barrett,** Notes on the determination of the electrical conductivity of solutions. Journ. Chem. Soc. **103,** 786—791, 1913.

F. Meyer, Über die Durchlässigkeit des Glases für Wasser unter dem Einflusse hochgespannter Elektrizität. Chem. Ber. **46,** 1110—1115, 1913.

P. Th. Muller et **R. Romann,** Sur la dissociation électrolytique d'un sel, régie par la loi des masses. C. R. **156,** 1889—1891, 1913.

A. Sachanow, Die normalen Veränderungen der Leitfähigkeit. Zeitschr. f. phys. Chem. **83,** 129—150, 1913.

E. J. Schaeffer u. **H. C. Jones,** Eine Untersuchung der Leitfähigkeit, Dissoziation und Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit gewisser anorganischer Salze in wäßriger Lösung, wie sie bedingt sind durch Temperatur, Verdünnung, Hydratation und Hydrolyse. Amer. Chem. Journ. **49,** 207—253, 1913.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

J. M. Belland and **A. L. Feild,** Electromotive force of silver nitrate concentration cells. Journ. Amer. Chem. Soc. **35,** 715—718, 1913.

R. Beutner, On a new kind of electromotive force and some possible applications to physico-chemical problems. Journ. Amer. Chem. Soc. **35,** 344—352, 1913.

H. G. Byers and **S. C. Langdon,** Relation between the magnetic field and the passive state of iron. III. Journ. Amer. Chem. Soc. **35,** 759—767, 1913.

H. Conrad, Über die Natur des Voltaeffekts. Wien. Ber. **122,** 35—43, 1913.

Ch. M. v. Deventer, Über Polarisation durch Ohnmacht. Chem. Weekbl. **10,** 369—370, 1913.

J. H. Hildebrand, Some applications of the hydrogen electrode in analysis, research and teaching. Journ. Amer. Chem. Soc. **35,** 847—871, 1913.

N. Isgarischew, Berichtigung zu der Abhandlung: „Über die normalen

und Flüssigkeitspotentiale nichtwäßriger Lösungen". Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 491, 1913.

N. Isgarischew, Über die Passivierung der Metalle und ihre Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 491—498, 1913.

P. Kandidow, Über elektrokapillare Erscheinungen an der Grenze nichtmischbarer Flüssigkeiten. Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 587—591, 1913.

J. J. v. Laar, Eine besondere Art Polarisation (nämlich durch Ohnmacht) in Verbindung mit Selbstveredlung bei Konzentrationszellen. Chem. Weekbl. **10**, 305—313, 1913.

G. N. Lewis and **F. G. Keyes,** The potential of the lithium electrode. Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 340—344, 1913.

F. Pollitzer, Bestimmung spezifischer Wärmen bei tiefen Temperaturen und ihre Verwertung zur Berechnung elektromotorischer Kräfte. II. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 513—518, 1913.

D. Reichinstein, Beitrag zur Theorie der chemischen Polarisation der umkehrbaren Elektroden. Das anodische Verhalten von *Hg-Cu-* und *Ag-Cu*-Legierungen. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 520—530, 1913.

D. Reichinstein u. **A. Zieren,** Über den Einfluß der Zusätze von freier Schwefelsäure, sowie ihrer Neutralsalze zum Elektrolyten auf die kathodische Polarisation der Cu-$CuSO_4$-Elektrode. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 530—534, 1913.

L. Riéty, Force électromotrice produite par l'écoulement des solutions d'électrolytes dans les tubes capillaires. C. R. **156**, 1368—1370, 1913.

G. Schulze, Die Mindestspannung der elektrolytischen Ventile in der durchlässigen Richtung. Ann. d. Phys. **41**, 593—608, 1913.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

L. Décombe, Sur la théorie électronique de la gravitation. C. R. **156**, 1222—1225, 1913.

A. A. Michelson, Effect of reflection from a moving mirror on the velocity of light. Astrophys. Journal. **37**, 190—193, 1913.

F. Reiche, Die Quantentheorie. Die Naturw. **1**, 549—553, 568—572, 1913.

W. de Sitter, Ein astronomischer Beweis für die Konstanz der Lichtgeschwindigkeit. Phys. Zeitschr. **14**, 429, 1913.

C. Störmer, Sur le mouvement de corpuscules électriques dans le champ d'un aimant élémentaire et la forme de leur trajectoire à leur arrivée á l'aimant. Arch. sc. phys. et nat. **35**, 483—488, 1913.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

G. E. Allan and **J. Brown,** Preliminary observations on magnetic induction in ferric oxide at various temperatures and in different states, and on the possible chemical changes indicated by the observations. Proc. Edinburgh Soc. **33**, 69—84 1913.

W. Arkadiew, Das Verschwinden der ferromagnetischen Eigenschaften bei den kürzesten elektrischen Wellen. Phys. Zeitschr. **14**, 561—562, 1913.

H. du Bois, Die Entmagnetisierungsfaktoren elliptischer Zylinder. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 305—306, 1913.

B. Cabrera et **E. Moles,** La magnétochimie de quelques sels ferriques et la théorie du magneton. Arch. sc. phys. et nat. **35**, 425—457, 1913.

A. Campbell and **H. C. Booth,** On errors in magneting testing due to elastic strain. Proc. Phys. Soc. London **25**, 192—197, 1913.

G. Ercolini, Variazioni di torsione prodotte nel ferro e nel nickel da un campo magnetico alternativo. Cim. **5**, 180—201, 1913.

E. H. Kennard, The effect of dielectrics on unipolar induction. Phys. Rev. **1**, 355—359, 1913.

P. Leroux, Étude magnétique de la constitution de quelques alliages d'antimoine. C. R. **156**, 1764—1766, 1913.

J. J. Lonsdale, Die magnetischen Eigenschaften von Vanadiumstahl. Phys. Zeitschr. **14**, 581—589, 1913.

W. Luthe, Ballistische Messungen der magnetischen Viskosität unter besonderer Berücksichtigung der Selbstinduktion. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 457—484, 1913.

E. W. Marchant, An investigation into the magnetic behaviour of iron and some other metals under the oscillatory discharge from a condenser. Proc. Roy. Soc. **88**, 254—281, 1913.

M. W. Neufeld, Über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Ausflußgeschwindigkeit anisotroper Flüssigkeiten aus Kapillaren. Phys. Zeitschr. **14**, 646—650, 1913.

A. Occhialini ed **E. Bodareu,** La costante dielettrica dell' aria fino a 350 atmosfere. Lincei Rend. **22**, 597—603, 1913.

H. K. Onnes and **E. Oosterhuis,** Magnetic researches. VII. On paramagnetism at low temperatures (continued). Proc. Amsterdam **15**, 965 bis 971, 1913.

P. Pascal, Recherches magnétochimiques. (Troisième mémoire.) Ann. chim. phys. **28**, 218—243, 1913.

B. O. Peirce, The maximum value of the magnetization in iron. Proc. Amer. Acad. **49**, 117—146, 1913.

H. Pender and **R. L. Jones,** The annealing of steel in an alternating magnetic field. Phys. Rev. **1**, 259—273, 1913.

A. Piccard, Le coefficient d'aimantation de l'eau et de l'oxygène. Arch. sc. phys. et nat. **35**, 209—231, 340—359, 458—482, 1913.

S. Ratnowsky, Experimenteller Nachweis der Existenz fertiger elektrischer Dipole in flüssigen Dielektricis. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 497—516, 1913.

W. C. Röntgen, zum Teil in Gemeinschaft mit **Joffé,** Über die Elektrizitätsleitung in einigen Kristallen und über den Einfluß der Bestrahlung darauf. Ann. d. Phys. **41**, 449—498, 1913.

E. Schrödinger, Studien über Kinetik der Dielektrika, den Schmelzpunkt, Pyro- und Piezoelektrizität. Wien. Ber. **121**, 1937—1972, 1912.

K. W. Wagner, Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika. Ann. d. Phys. **40**, 817—855, 1913.

P. Weiß, L'aimantation des cristaux et l'hypothèse du champ moléculaire. C. R. **156**, 1836—1837, 1913.

P. Weiß, Sur la théorie cinétique du paramagnétisme des cristaux. C. R. **156**, 1674—1676, 1913.

G. Wyrouboff, Quelques observations à propos de la Note de M. Feytis sur le magnétisme des sels anhydres et hydratés. C. R. **156**, 1072 bis 1074, 1913.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

J. S. Anderson, The absorption of light by inorganic salts. No. VII: Aqueous solutions of iron salts. Proc. Edinburgh Soc. **33,** 35—43, 1913.

H. E. Armstrong and **E. E. Walker,** Studies of the processes operative in solutions. XXVII. The causes of variation in the optical rotatory power of organic compounds and of anomalous rotatory dispersive power. Proc. Roy. Soc. **88**, 388—403, 1913.

K. v. Auwers u. **F. Eisenlohr,** Zur Frage nach der Konstanz der Refraktionsäquivalente. Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 429—441, 1913.

E. Bauer, Recherches sur le rayonnement. Ann. chim. phys. **29**, 5—69, 244—298, 1913.

C. Benedicks, Déduction de la loi de Planck de la distribution de l'énergie par l'hypothèse d'agglomération. C. R. **156**, 1526—1529, 1913.

J. Bielecki u. **V. Henri,** Quantitative Untersuchung über die Absorption ultravioletter Strahlen durch Azeton. Phys. Zeitschr. **14**, 516—521, 1913.

J. Bielecki et **V. Henri,** Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les cétones, les dicétones et les acides cétoniques. C. R. **156**, 1322—1324, 1913.

J. Bielecki et **V. Henri,** Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les monamines, diamines, nitrites, carbylamines, amides et oximes de la série grasse. C. R. **156**, 1860—1863, 1913.

B. Bleyer u. **L. Paczuski,** Über optisch aktive komplexe Berylliumzuckerverbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 1—14, 1913.

J. de Boissoudy, Sur une nouvelle forme de la loi du rayonnement noir et l'hypothèse des quanta. Journ. de phys. **3**, 385—396, 1913.

J. de Boissoudy, Sur la constante de la loi du rayonnement. C. R. **156**, 1364—1366, 1913.

M. Born, Die Theorie der Wärmestrahlung und die Quantenhypothese. Die Naturw. **1**, 499—501, 1913.

A. R. Brown, The absorption of light by inorganic salts. No. VIII: Alcoholic solutions of copper, cobalt and nickel salts in the ultraviolet. Proc. Edinburgh Soc. **33**, 44—48, 1913.

G. V. Mc Cauly, Distribution of energy in the spectra of platinum, palladium and tantalum. Astrophys. Journ. **37**, 164—182, 1913.

W. W. Coblentz, Der gegenwärtige Stand der Bestimmung der Strahlungs-

konstanten eines schwarzen Körpers. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 340 bis 367, 1913.

J. J. Dobbie and **J. J. Fox,** The relation between the absorption spectra and constitution of piperine, nicotine, cocaine, atropine, hyoscyamine and hyoscine. Journ. Chem. Soc. **103**, 1193—1196, 1913.

R. W. and **R. C. Duncan,** The optical constants of sodium and potassium. Phys. Rev. **1**, 294—308, 1913.

Fery et **Drecq,** Sur une nouvelle méthode pour mesurer le coefficient de la loi de Stefan. Journ. de phys. **3**, 380—384, 1913.

J. J. Fox and **F. G. Pope,** The absorption spectra of some thioderivatives of benzene. Journ. Chem. Soc. **103**, 1263—1266, 1913.

B. Frommann, Refraktometrische Messungen an einigen neueren aromatischen Kohlenwasserstoffen. 33 S. Diss. Halle a. S. 1913.

W. Gerlach, Zur Kritik der Strahlungsmessungen. I. Ann. d. Phys. **40**, 701—710, 1913.

W. Gerlach, Zur Kritik der Strahlungsmessungen. II. Ann. d. Phys. **41**, 99—114, 1913.

W. Gerlach, Die Gesamtstrahlung der Hefnerlampe, absolut gemessen. Phys. Zeitschr. **14**, 577—581, 1913.

A. Heydweiller, Über physikalische Eigenschaften von Lösungen in ihrem Zusammenhang. IV. Refraktion, Dispersion und Dissoziation von Salzen in Wasser. Ann. d. Phys. **41**, 499—542, 1913.

D. Hilbert, Bemerkungen zur Begründung der elementaren Strahlungstheorie. Phys. Zeitschr. **14**, 592—595, 1913.

R. A. Houstoun, Die Absorption von Licht seitens anorganischer Salze Phys. Zeitschr. **14**, 424—429, 1913.

R. A. Houstoun and **A. H. Gray,** The absorption of light by inorganic salts. IX. Solutions of copper, nickel and cobalt salts in alcohol and in aceton. Proc. Edinburgh Soc. **33**, 137—146, 1913.

R. A. Houstoun and **Ch. Cochrane,** The absorption of light by inorganic salts. X. Proc. Edinburgh Soc. **33**, 147—155, 1913.

A. Hutchinson u. **A. E. H. Tutton,** Über die Temperatur der optischen Einachsigkeit von Gips. Zeitschr. f. Krist. **52**, 218—224, 1913.

W. Jaeschke u. **J. Meyer,** Die Absorptionsspektren von Salzen des Mangans in den verschiedenen Wertigkeitsstufen. Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 281—289, 1913.

J. Koenigsberger, Lichtemission und elektrische Leitfähigkeit fester Körper. Phys. Zeitschr. **14**, 643—646, 1913.

A. Korn, Neue mechanische Vorstellungen über die schwarze Strahlung und eine sich aus denselben ergebende Modifikation des Planckschen Verteilungsgesetzes. Phys. Zeitschr. **14**, 632—633, 1913.

E. H. Kraus, Die Änderungen des optischen Achsenwinkels im Glauberit mit der Temperatur. Zeitschr. f. Krist. **52**, 321—326, 1913.

B. Lenk, Über anomale Rotationsdispersion flüssigkristallinischer Cholesterylderivate. 65 S. Diss. Halle a. S. 1913.

G. H. Livens, Über die Absorption des Lichts durch Wasser. Phys. Zeitschr. **14**, 660—661, 1913.

G. H. Livens, On rotational optical activity of solutions. Phil. Mag. **25,** 817—826, 1913.

Th. M. Lowry, The rotatory dispersive power of organic compounds. I. The measurement of rotatory dispersion. Journ. Chem. Soc. **103,** 1062—1067, 1913.

Th. M. Lowry and **Th. W. Dickson,** The rotatory dispersive power of organic compounds. II. The form of the rotatory-dispersion curves. Journ. Chem. Soc. **103,** 1067—1075, 1913.

W. Mecklenburg, Über die optische Aktivität asymmetrischer Moleküle. Die Naturw. **1,** 450—453, 471—474, 1913.

R. Meldola and **J. Th. Hewitt,** The absorption spectra of some derivatives of the nitroaminophenols in relation to their constitution. Journ. Chem. Soc. **103,** 876—885, 1913.

A. Partzsch u. **W. Hallwachs,** Über das Reflexionsvermögen dünner Metallschichten, sowie longitudinale Wirkung und Eindringungstiefe bei der Lichtelektrizität. Ann. d. Phys. **41,** 247—272, 1913.

F. Paschen, Die Dispersion des Fluorits im Ultrarot. Ann. d. Phys. **41,** 670—672, 1913.

A. Pochettino, Sulla birifrangenza della sostanza corticale dei peli animali. Lincei Rend. **22,** 496—502, 696—703, 1913.

G. Pólya, Über Molekularrefraktion. Phys. Zeitschr. **14,** 352—355, 1913.

E. Pringsheim, Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn D. Hilbert: „Begründung der elementaren Strahlungstheorie". Phys. Zeitschr. **14,** 589—591, 1913.

J. Proudman, Note on the pressure of radiation on a small reflecting sphere. Monthly Not. Roy. Astron. Soc. **73,** 535—539, 1913.

J. E. Purvis and **N. P. Mc Clelland,** The absorption spectra of various derivatives of benzene. Journ. Chem. Soc. **103,** 1088—1108, 1913.

A. Ritzel, Translation und anomale Doppelbrechung bei Steinsalz und Sylvin. Zeitschr. f. Krist. **52,** 238—276, 1913.

H. Rubens, Über die Absorption des Wasserdampfs und über neue Reststrahlengruppen im Gebiete der großen Wellenlängen. Berl. Ber. **1913,** 513—549.

K. Schaum, Notiz über spektrale Absorption und Polymorphismus. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12,** 143—144, 1913.

F. Schwers, Ancora su una formula per l'indice di refrazione dei miscugli binarii. — Risposta a una critica del Sig. A. Mazzucchelli. Lincei Rend. **22,** 447—452, 513—517, 1913.

P. Selényi, Zur Frage der Beeinflussung selektiver Absorptionsspektra durch elastische Deformation. Verh. d. D. Phys. Ges. **15,** 290—291, 1913.

B. Söderburg, Eine Untersuchung bezüglich des Zusammenhangs zwischen Absorption, Dispersion und Fluoreszenz des Lichts. Ann. d. Phys. **41,** 381—402, 1913.

B. J. Spence, The temperature of a wedge-shaped cavity and its use as a black body. Astrophys. Journ. **37,** 194—197, 1913.

D. Vorländer u. **M. E. Huth,** Über den Charakter der Doppelbrechung

pleochroitischer flüssiger Kristalle. Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 424 bis 428, 1913.

J. D. van der Waals jr., On the law of the partition of energy. Proc. Amsterdam **15**, 1175—1184, 1913.

E. Warburg, G. Leithäuser, E. Hupka, C. Müller, Über die Konstante *c* des Wien-Planckschen Strahlungsgesetzes. Ann. d. Phys. **40**, 609 bis 634, 1913.

L. P. Wheeler, The dispersion of metals. Phil. Mag. **25**, 661—679, 1913.

F. P. Worley, Studies of the process operative in solutions. XXVIII. The influence of acids on the rotatory power of cane sugar, of glucose and of fructose. Proc. Roy. Soc. **88**, 439—443, 1913.

R. Wright, The relation between the absorption spectra of acids and their salts. I. Sodium salts. Journ. Chem. Soc. **103**, 528—532, 1913.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

B. Söderburg, Eine Untersuchung bezüglich des Zusammenhangs zwischen Absorption, Dispersion und Fluoreszenz des Lichtes. Ann. d. Phys. **41**, 381—402, 1913.

J. Stark, Über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Antwort auf die Kritik des Herrn H. v. Liebig. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 397—401, 1913.

L. Vanino u. **P. Sachs,** Über die Einwirkung von Silbersalzen und kolloiden Metallen auf Luminophore. Journ. f. prakt. Chem. **87**, 508—512, 1913.

L. Vanino, Zur Theorie der Leuchtsteine und über die verschiedenfarbige Phosphoreszenz derselben. (Fünfte Mitteilung.) Journ. f. prakt. Chem. **88**, 77—79, 1913.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

K. Burns, Mesures interférentielles de longueurs d'onde dans le spectre du fer. C. R. **156**, 1611—1613, 1913.

K. Burns, Das Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 207—235, 1913.

L. Dunoyer, Un cas remarquable de résonance optique. C. R. **156**, 1067 bis 1070, 1913.

Ch. Fabry et **H. Buisson,** L'absorption de l'ultraviolet par l'ozone et la limite du spectre solaire. Journ. de phys. **3**, 196—206, 1913.

E. Goldstein, Über ein noch nicht beschriebenes, anscheinend dem Helium angehörendes Spektrum. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 402—412, 1913; Phys. Zeitschr. **14**, 624—629, 1913.

F. Goos, Weiterer Beitrag zur Festlegung eines Normalsystems von Wellenlängen im Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 259—275, 1913.

O. Holtz, Messungen im Bogen- und Funkenspektrum des Kalziums nach den internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 101 bis 123, 1913.

A. S. King, On the occurrence of the enhanced lines of titanium in electric furnace spectra. Astrophys. Journ. **37**, 119—129, 1913.

H. Könemann, Die Verteilung der Emission in dem Bogen zwischen Metallstäben für Wellenlängen unterhalb $\lambda = 4000$. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 65—76, 123—143, 1913.

St. Landau u. **H. Piwnikiewicz,** Die Röntgenlumineszenz des Quecksilberdampfes. Phys. Zeitschr. **14**, 381—386, 1913.

J. C. Mc Lennan, On a fluorescence spectrum of iodine vapour. Proc Roy. Soc. **88**, 289—296, 1913.

E. P. Lewis, The origin of the bands in the spectrum of active nitrogen. Phil. Mag. **25**, 826—832, 1913.

W. Meißner, Über das Lichtbrechungsvermögen des flüssigen Wasserstoffs mit einer kurzen Beschreibung der benutzten Verflüssigungsanlage. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 540-554, 1913.

J. W. Nicholson, A possible extension of the spectrum of hydrogen. Monthl. Not. Roy. Astron. Soc. **73**, 382—385, 1913.

A. Perot, Sur le mouvement des centres lumineux dans les décharges électriques. C. R. **156**, 1679—1681, 1913.

H. Rubens, Über die Absorption des Wasserdampfes und über neue Reststrahlengruppen im Gebiete der großen Wellenlängen. Berl. Ber. **1913**, 513—549.

J. Scharbach, Über die Goldsteinsche Methode zur Darstellung der „Grundspektra" und über die Spektra der Luft, des Stickstoffs und Sauerstoffs in Geißlerröhren. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 145—188, 189—206, 1913.

L. H. Siertsema, Determinations of the refractive indices of gases under high pressures. Second communication. On the dispersion of air and of carbon dioxide. Proc. Amsterdam **15**, 925—931, 1913.

L. H. Siertsema u. **M. de Haas,** Messungen von Brechungsindizes von Gasen unter hohem Druck. Erste Mitteilung: Die Dispersion des Wasserstoffs. Phys. Zeitschr. **14**, 568—574, 1913.

L. H. Siertsema, Messungen von Brechungsindizes von Gasen unter hohem Druck. Zweite Mitteilung: Die Dispersion von Luft und von Kohlensäure. Phys. Zeitschr. **14**, 574—577, 1913.

J. Stark, Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit des Herrn Vegard. Ann. d. Phys. **40**, 735, 1913.

J. Stark, Bemerkungen zu einer Mitteilung der Herren F. Burger und J. Koenigsberger über das elektrische Verhalten einiger Dämpfe mit Bandenabsorption. Phys. Zeitschr. **14**, 454—456, 1913.

J. Stark, R. Künzer u. **G. Wendt,** Ein-, zwei- und dreiwertige Linien des Aluminiums in den Kanalstrahlen. Berl. Ber. **1913**, 430—441.

J. Stark u. **G. Wendt,** Über verschiedene Bandenspektra des Quecksilbers. Phys. Zeitschr. **14**, 562—566, 1913.

J. Stark u. **G. Wendt,** Zur Unterscheidung der Quecksilberlinien λ 2536,7 und 2315,5 Å von den Quecksilberbanden bei λ 2540 und 2346 Å. Phys. Zeitschr. **14**, 567—568, 1913.

L. Vegard, Zur Frage der Lichterzeugung durch Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **40**, 711—734, 1913.

L. Vegard, Lichterzeugung von Kanalstrahlen von Stickstoff und Sauerstoff. Ann. d. Phys. **41**, 625—642, 1913.

W. Voigt, Über das Gesetz der Intensitätsverteilung innerhalb der Linien eines Gasspektrums. Münch. Ber. **1912**, 603—620.

W. Voigt, Über die Intensitätsverteilung innerhalb einer Spektrallinie. Phys. Zeitschr. **14**, 377—381, 1913.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

J. Chaudier, Sur les variations du pouvoir rotatoire magnétique dans les changements d'état. C. R. **156**, 1529—1532, 1913.

J. Chaudier, Polarisation rotatoire magnétique de l'azote et de l'oxygène liquéfiés. C. R. **156**, 1008—1010, 1913.

O. M. Corbino, Magnetooptische Untersuchungen. Phys. Zeitschr. **14**, 617—620, 1913.

A. Cotton et **H. Mouton,** Biréfringence magnétique de mélanges liquides. C. R. **156**, 1456—1459, 1913.

W. Dziewulski, Über den magnetischen Kerreffekt bei äquatorialer Magnetisierung. Phys. Zeitschr. **14**, 485—489, 1913.

R. Fortrat, Simplification des raies spectrales par le champ magnétique. C. R. **156**, 1459—1461, 1913.

R. Fortrat, Le triplet magnétique normal et la règle de Preston. C. R. **156**, 1607—1609, 1913.

C. Gutton, Expériences sur la durée d'établissement de la biréfringence électrique. Journ. de phys. **3**, 206—217, 1913.

G. Gutton, Détermination de la durée d'établissement de la biréfringence électrique. C. R. **156**, 1370—1373, 1913.

F. Paschen u **E. Back,** Normale und anomale Zeemaneffekte. Nachtrag. Ann. d. Phys. **40**, 960—970, 1913.

J. F. Sirks, Messungen über die ultraviolette magnetische Drehung in Gasen. Phys. Zeitschr. 14, 336—343, 1913.

A. Sommerfeld, Der Zeemaneffekt eines anisotrop gebundenen Elektrons und die Beobachtungen von Paschen-Back. Ann. d. Phys. **40**, 748 bis 774, 1913.

W. Voigt, Weiteres zum Ausbau der Koppelungstheorie der Zeemaneffekte. Ann. d. Phys. **41**, 403—440, 1913.

R. W. Wood u. **P. Zeeman,** Eine Methode, feine Absorptionslinien für Untersuchungen in starken Magnetfeldern zu erhalten. Phys. Zeitschr. **14**, 405, 1913.

P. Zeeman, Die rote Lithiumlinie. Phys. Zeitschr. **14**, 405—406, 1913.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

H. S. Allen, Diffraction patterns from crystals. Nat. **91**, 268, 1913.

C. G. Barkla and **G. H. Martyn,** Interference of Röntgen radiation. Proc. Phys. Soc. London **25**, 206—214, 1913.

W. H. Bragg, Die Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen. Phys. Zeitschr. **14**, 472—473, 1913.

W. H. Bragg and **W. L. Bragg,** The reflection of *X*-rays by crystals. Proc. Roy. Soc. **88**, 428—438, 1913.

W. H. Bragg, The reflection of *X*-rays by crystals. Nat. **91**, 477, 1913.

M. de Broglie, Sur les images multiples quê présentent les rayons de Röntgen, après avoir traversé des cristaux. C. R. **156**, 1011—1012, 1913.

M. de Broglie, Reflection of *X*-rays and *X*-ray fringes. Nat. **91**, 161 bis 162, 1913.

M. de Broglie, Sur la réflexion des rayons de Röntgen. C. R. **156**, 1153—1155, 1913.

M. de Broglie et **F. A. Lindemann,** Reflection of *X*-rays and related phenomena. Nat. **91**, 295, 1913.

M. de Broglie et **F. A. Lindemann,** Sur les phénomènes optiques présentés par les rayons de Röntgen rencontrant des milieux cristallins. C. R. **156**, 1461—1463, 1642, 1913.

M. de Broglie, Sur la diffraction et la réflexion des rayons de Röntgen. C. R. **156**, 1753—1755, 1913.

W. F. D. Chambers, J. G. Rankin, A peripheral effect with *X*-radiation. Nat. **91**, 397, 1913.

J. C. Chapman, The production of fluorescent Röntgen radiation. Phil. Mag. **25**, 870, 1913.

J. C. Chapman, Some experiments on polarized Röntgen radiation. Phil. Mag. **25**, 792—802, 1913.

H. Dember, Über die Erzeugung von Röntgenstrahlen durch langsame lichtelektrische Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 560—565, 1913.

P. P. Ewald, Zur Theorie der Interferenzen der Röntgenstrahlen in Kristallen. Phys. Zeitschr. **14**, 465—472, 560, 1913.

G. Friedel, Loi générale de la diffraction des rayons Röntgen par les cristaux. C. R. **156**, 1676—1679, 1913.

W. Friedrich, Eine neue Interferenzerscheinung bei Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 317—319, 1913.

H. Guilleminot, Sur la variation de résistance électrique du sélénium irradié par les rayons *X* et les rayons du radium. C. R. **156**, 1155 bis 1157, 1913.

J. Herweg, Über die Beugungserscheinungen der Röntgenstrahlen am Gips. Phys. Zeitschr. **14**, 417—420, 1913.

J. Herweg, Über das Spektrum der Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 555—556, 1913.

V. F. Heß, Über den Ursprung der durchdringenden Strahlung. Phys. Zeitschr. **14**, 610—617, 1913.

E. Hupka, Erscheinungen, welche bei der Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen auftreten. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 369—372, 1913.

E. Hupka, Some phenomena connected with reflected *X*-rays. Nat. **91**, 267, 1913.

E. Hupka, Über den Durchgang von Röntgenstrahlen durch Metalle. Phys. Zeitschr. **14,** 623, 1913.
W. Kaufmann, Über eine Regel bezüglich der fluoreszierenden Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **14,** 386—387, 1913.
W. Kaufmann, Demonstration fluoreszierender Röntgenstrahlung. Phys. Zeitschr. **14,** 387—388, 1913.
St. Landau u. **H. Piwnikiewicz,** Die Röntgenlumineszenz des Quecksilberdampfes. Phys. Zeitschr. **14,** 381—386, 1913.
M. Laue, Kritische Bemerkungen zu den Deutungen der Photogramme von Friedrich und Knipping. Phys. Zeitschr. **14,** 421—423, 1913.
H. G. J. Moseley and **C. G. Darwin,** The reflexion of the *X*-rays. Phil. Mag. **26,** 210—232, 1913.
E. A. Owen and **G. G. Blake,** *X*-ray spectra. Nat. **91,** 135, 1913.
E. Rutherford and **H. Richardson,** The analysis of the gamma rays from radium *B* and radium *C*. Phil. Mag. **25,** 722—734, 1913.
W. Seitz, Bemerkung zu der Arbeit von Győző Zemplén: Schwingungszahl der Röntgenstrahlen und Quantenhypothese. Phys. Zeitschr. **14,** 659—660, 1913.
A. N. Shaw, Interference phenomena with gamma rays. Phil. Mag. **26,** 190—194, 1913.
H. Sieveking, Entwicklung und Stand der Forschung über die Röntgenstrahlen. Die Naturw. **1,** 393—396, 1913.
J. Stark, Zur Diskussion des Verhaltens der Röntgenstrahlen in Kristallen. Phys. Zeitschr. **14,** 319—321, 1913.
T. Terada, On the transmission of *X*-rays through crystals. Proc. Tôk. Math. Phys. Soc. **7,** 60—70, 1913.
T. Terada, *X*-rays and crystals. Nat. **91,** 135—136, 213, 1913.
G. Wulff, Grundlagen der Kristallröntgenogrammetrie. Zentralbl. f. Min. **1913,** 260—261.
G. Zemplén, Schwingungszahl der Röntgenstrahlen und Quantenhypothese. Phys. Zeitschr. **14,** 423—424, 1913.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

P. Dambier, Sur l'intervention du nombre π dans les relations entre poids atomiques. Journ. chim. phys. **11,** 260—266, 1913.
L. Décombe, Sur la viscosité de l'atome. C. R. **156,** 1598—1601, 1913.
K. Fajans, Die radioaktiven Umwandlungen und die Valenzfrage vom Standpunkt der Struktur der Atome. Verh. d. D. Phys. Ges. **15,** 240 bis 259, 1913.
J. Franck, Über den Einfluß der Elektronenaffinität auf die Ladung von Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **14,** 623—624, 1913.
Ph. A. Guye, A propos de la note de M. Dambier sur l'intervention du nombre π dans les relations entre poids atomiques. Journ. chim. phys. **11,** 267—268, 1913.

A. P. Mathews, The valence of oxygen, sulphur, nitrogen and phosphorus determined from the molecular cohesion. Journ. phys. chem. **17**, 331 bis 336, 1913.

A. P. Mathews, The valence of the argon group as determined from the molecular cohesion. Journ. phys. chem. **17**, 337—343, 1913.

A. Oppé, Tautomerie und Desmotropie. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 368 bis 405, 1913.

A. Piutti, Sopra una rappresentazione degli elementi chimici mediante punti nello spazio ordinario. Lincei Rend. **22**, 569—575, 1913.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

G. Claude, Sur l'absorption du néon par les électrodes des tubes luminescents. C. R. **156**, 1317—1320, 1913.

G. W. C. Kaye, Note on cathode sputtering. Proc. Phys. Soc. London **25**, 198—201, 1913.

J. Stark, Einfaches Verfahren zur Darstellung von Argon; chemische Aktivierung zweiatomiger Gase im Glimmstrom. Phys. Zeitschr. **14**, 497 bis 498, 1913.

R. J. Strutt, An active modification of nitrogen, produced by the electric discharge. V. Proc. Roy. Soc. **88**, 539—549, 1913.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

P. Askenasy u. **A. Révai,** Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Regenerierung von Chromsäure aus Lösungen von Chromsulfat. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 344—362, 1913.

T. R. Briggs, The electrochemical production of colloidal copper. Journ. phys. chem. **17**, 281—319, 1913.

A. Fischer, Beiträge zur Elektrochemie der Chromgruppe. 1. Mitteilung. Wolfram und Uran. Zeitschr. f. anorgan. Chem. **81**, 170—208, 1913.

R. Marc, Über den Einfluß von Kolloidzusätzen auf die kathodischen und die anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse von Metallsalzlösungen (Blei und Zink). Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 431—444, 1913.

W. Moldenhauer u. **J. Andersen,** Über die elektrolytische Darstellung von Kalziumlegierungen und Kalzium. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 444 bis 447, 1913.

O. Prziza, Die elektrolytische Reduktion der Kohlensäure und des Kohlenoxyds unter Druck. 47 S. Diss. Techn. Hochschule Berlin 1913.

D. Reichinstein, Ein Apparat und eine Anordnung zur Bestimmung von Geschwindigkeiten der chemischen Reaktionen, welche sich an elektrolytischen Elektroden bei Stromdurchgang abspielen. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 384—389, 1913.

W. D. Treadwell, Über die Trennung des Zinns von Wolfram auf elektrolytischem Wege. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 381—384, 1913.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Sur la dissociation des composés gazeux par la lumière; gaz hydrogénés des familles de l'azote et du carbone; gaz divers. C. R. **156**, 1243–1245, 1913.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Synthèse photochimique d'un composé nouveau, l'oxycyanure de carbone, au moyen des rayons ultraviolets. C. R. **156**, 1766—1768, 1913.

M. Boll, Décomposition photochimique des solutions d'acide oxalique en présence de nitrate d'uranyle. C. R. **156**, 1891—1894, 1913.

G. Ciamician u. **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. XXVI. Autooxydationen. IV. Chem. Ber. **46**, 1558—1565, 1913.

K. Dziewonski u. **C. Paschalski,** Über die photochemische Umwandlung des Azenaphtylens. II. Chem. Ber. **46**, 1986—1992, 1913.

J. M. Eder, Photographische Sensibilisierung durch Blutfarbstoffe. Wien. Ber. **122**, 189—193, 1913.

A. Einstein, Déduction thermodynamique de la loi de l'équivalence photochimique. Journ. de phys. **3**, 277–282, 1913.

M. Gompel et **V. Henri,** Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les alcaloides du groupe de l'atropine. C. R. **156**, 1541—1544, 1913.

V. Henri et **R. Wurmser,** Énergie absorbée dans les réactions photochimiques. C. R. **156**, 1012—1015, 1913.

V. Henri et **R. Wurmser,** Absorption des rayons ultraviolets et action photochimique. Journ. de phys. **3**, 305—323, 1913.

N. Hesehus, Die Unabhängigkeit der Oberflächenspannung lichtempfindlicher Lösungen von der Beleuchtung. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, phys. T. 31—35, 1913.

A. Kailan, Quantitative Untersuchung der photochemischen Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitrobenzoesäure. 2. Erwiderung an die Herren Fritz Weigert und Ludwig Kummerer. Chem. Ber. **46**, 2175—2179, 1913.

M. Landau, Sur le phénomène de photocatalyse. C. R. **156**, 1894—1896, 1913.

N. Marenin, Versuche zur Ermittlung des Einflusses von Licht auf die Oberflächenspannung einiger Lösungen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, phys. T., 28—30, 1913.

F. Reverdin, Petite notice sur une réaction photochimique. Bull. soc. chim. **13**, 485—486, 1913.

F. Reverdin, Kurze Notiz über eine photochemische Reaktion. Journ. f. prakt. Chem. **88**, 90—91, 1913.

K. Schaum, Über Photodromie. (Nach zum Teil von Herrn Cand. H. Stintzing ausgeführten Versuchen.) Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 93—100, 1913.

A. Tian, Sur la relation entre l'énergie lumineuse et l'action photochimique. C. R. **156**, 1601—1604, 1913.

A. Tian, Détermination de l'ordre d'une réaction photochimique. C. R. **156**, 1758—1761, 1913.

A. Tian, Sur la détermination expérimentale de l'énergie lumineuse absorbée dans une réaction photochimique. C. R. **156**, 1879—1881, 1913.

E. Warburg, Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. III. Photochemische Desozonisierung. Berl. Ber. **1913**, 644—659.

F. Weigert u. **L. Kummerer,** Quantitative Untersuchung der photochemischen Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitrobenzoesäure. Chem. Ber. **46**, 1884—1885, 1913.

L. Wöhler u. **W. Krupko,** Über die Lichtempfindlichkeit der Azide des Silbers, Quecksilberoxyduls, Bleis und Kupferoxyduls, sowie über basisches Blei- und Kupriazid. Chem. Ber. **46**, 2045—2057, 1913.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

A. van den Broek, A quantitative relation between the range of the α-particles and the number of charges emitted during disintegration. Phil. Mag. **25**, 740—742, 1913.

F. Butavand, Abhandlung über den Mechanismus des Zerfalls der radioaktiven Körper. Le Rad. **10**, 75—80, 1913.

H. N. Mc Coy, The variation of the alpha-ray ionization of radioactive solids with the thickness of the layer. Phys. Rev. **1**, 393—400, 1913.

C. Engler u. **H. Sieveking,** Bemerkung zu der Mitteilung der Herren Hammer und Vohsen, „Über die Verwendung des Fontaktoskops zur Bestimmung des Emanationsgehalts von Quellwässern". Phys. Zeitschr. **14**, 658, 1913.

K. Fajans, Die radioaktiven Umwandlungen und die Valenzfrage vom Standpunkt der Struktur. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 240—259, 1913.

L. L. Fermor, Radioactivity and the age of the earth. Nat. **91**, 476, 1913.

W. Hammer u. **Fr. Vohsen,** Über die Verwendung des Fontaktoskops zur Bestimmung des Emanationsgehalts von Quellwässern. Phys. Zeitschr. **14**, 451—454, 1913.

A. Holmes, Radium and the evolution of the earth's crust. Nat. **91**, 398, 1913.

St. Meyer, Über die Normalmaße des Radiums und die Meßmethodik der Radioaktivität. Strahlentherapie **2**, 533—542, 1913.

W. H. Roß, H. J. Creighton, A plea for uniformity in radioactive nomenclature. Nat. **91**, 347, 1913.

E. Rutherford, Uniformity in radioactive nomenclature. Nat. **91**, 424, 1913.

F. C. S. Schiller, Radioactivity and the age of the earth. Nat. **91**, 424, 1913.

H. Sieveking, Die Radioaktivität der Heilquellen. Die Naturw. **1**, 497 bis 499, 1913.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

O. v. Baeyer, O. Hahn u. **L. Meitner,** Das magnetische Spektrum der β-Strahlen des Radioaktiniums und seiner Zerfallsprodukte. Phys. Zeitschr. **14**, 321—323, 1913.

K. Bergwitz, Die Ablenkung der Rubidiumstrahlen im magnetischen Felde. Phys. Zeitschr. **14**, 655—658, 1913.

E. Rutherford and **H. Richardson,** The analysis of the gamma rays from radium *B* and radium *C*. Phil. Mag. **25**, 722—734, 1913.

H. Thirring, Über die Selbstaufladung von Photozellen im Dunkeln und die Frage nach der aktiven Strahlung des Kaliums. Phys. Zeitschr. **14**, 406—407, 1913.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

O. v. Baeyer, O. Hahn u. **L. Meitner,** Das magnetische Spektrum der β-Strahlen des Radioaktiniums und seiner Zerfallsprodukte. Phys. Zeitschr. **14**, 321—323, 1913.

W. Biltz u. **E. Marcus,** Über die Konstanz der Kaliumaktivität. Zeitschr. f. anorg. Chem. **81**, 369—377, 1913.

H. N. Mc Coy, The periods of transformation of uranium and thorium. Phys. Rev. **1**, 401—404, 1913.

J. A. Cranston, The growth of radiothorium from mesothorium 2. Phil. Mag. **25**, 712—715, 1913.

J. Elster u. **H. Geitel,** Die Radioaktivität des Kaliums und Rubidiums. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 323—339, 1913.

A. Fleck, The existence of uranium *Y*. Phil. Mag. **25**, 710—712, 1913.

A. Fleck, The chemical nature of some radioactive disintegration products. II. Journ. Chem. Soc. **103**, 1052—1061, 1913.

O. Hahn u. **M. Rothenbach,** Beitrag zur Kenntnis der langlebigen Aktiniumprodukte. Phys. Zeitschr. **14**, 409—410, 1913.

B. Heimann u. **W. Marckwald,** Über den Radiumgehalt von Pechblenden. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 299—323, 1913.

W. Makower and **S. Ruß,** Some experiments to detect β-rays from radium *A*. Proc. Phys. Soc. London **25**, 253—255, 1913.

W. Metzener, Zur Kenntnis der chemischen Eigenschaften von Thorium *C* und Thorium *D*. Chem. Ber. **46**, 979—986, 1913.

L. Michiels, Über die Strahlung von Uranlösungen und über eine Methode zur Bestimmung des Urans auf radioaktivem Wege. Zeitschr. f. anorg. Chem. **81**, 49—60, 1913.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

M. Bamberger u. **L. Krüse,** Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. Wien. Ber. **121**, 1763—1783, 1912.

V. F. Heß, Über den Ursprung der durchdringenden Strahlung. Phys. Zeitschr. **14**, 610—617, 1913.

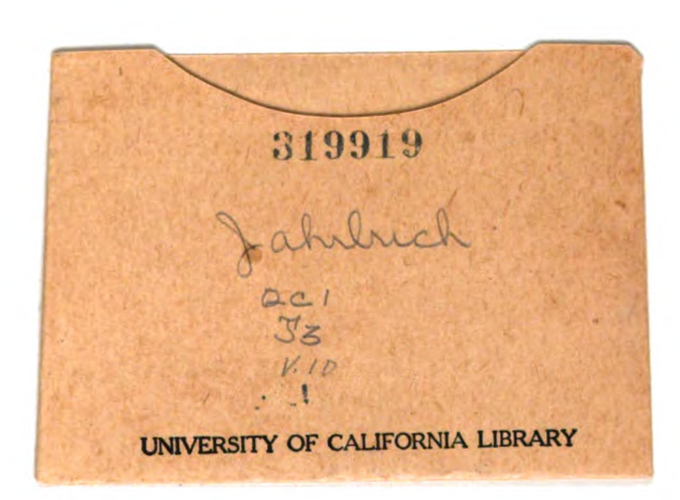
D. Isitani and **J. Yamakawa,** Radioactivity of the hot springs in the Beppu region, Bungo. Proc. Tôk. Math.-Phys. Soc. **7**, 32—36, 1913.

Autoren- und Sachregister.

(O. = Originalabhandlung, B. = Bericht, R. = Besprechung.)

Druck von August Pries in Leipzig.





319919
Jahrbuch
QC1
J3
V.10
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

